UNTERSUCHUNGEN ZUR WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN EINEM V_2O_5/P_2O_5-ALUMINIUMOXIDTRÄGER-KATALYSATOR UND BUTEN- (1)

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Norbert Hübert

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549226_0010

UNTERSUCHUNGEN ZUR WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN EINEM V_2O_5/P_2O_5-ALUMINIUMOXIDTRÄGER-KATALYSATOR UND BUTEN- (1)

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Norbert Hübert

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Eingereicht am : 28.09.1982

Mündliche Prüfung am: 15.11.1982

Referent : Prof. Dr. M. Baerns

Korreferent : Prof. Dr. H. Sabrowsky

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1979 bis September 1982 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. M. Baerns danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung der vorliegenden Arbeit sowie für seine stets lebhafte und hilfreiche Diskussionsbereitschaft.

Für die persönliche Unterstützung sei der Max-Buchner-Forschungsstiftung an dieser Stelle mein Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung

Die Wechselwirkung von n-Buten-(1) mit einem V_2O_5/P_2O_5-Al_2O_3-Trägerkatalysator wurde in einem mikrokatalytischen Pulsreaktor unter zwei Aspekten verfolgt: Zum einen wurde die Adsorption des Butens und der bei der Reaktion entstehenden Zwischenprodukte an dem Katalysator untersucht, und zum anderen wurde weiterhin der Einfluß der unterschiedlichen Sauerstoffarten, die im bzw. am Katalysator für die Oxidation zur Verfügung stehen, d.h. molekular und dissoziativ adsorbierter Sauerstoff sowie Gittersauerstoff, für die Produktverteilung und Katalysatoraktivität betrachtet. Über ergänzende ESR- und IR-spektroskopische Untersuchungen des Katalysators - hierfür ausgewählt wurden ein unbehandelter, ein vorbehandelter, ein "oxidierter" und ein durch die Reaktion mit Buten-(1) reduzierter Kontakt - wurden Aussagen über das Auftreten verschiedener Wertigkeitsstufen des Vanadins erhalten.

Als Maß für die Stärke der adsorptiven Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Kohlenwasserstoffen wurden die Adsorptionswärmen verwendet. Diese wurden aus den zwischen 293 und 597 K für n-Buten-(1), cis-Buten-(2), trans-Buten-(2), Butadien, Furan und Maleinsäureanhydrid an einem technischen und einem selbst hergestellten Katalysator nach einer gaschromatographischen Methode ermittelten Adsorptionsgleichgewichtskonstanten bestimmt; um die Adsorptionseigenschaften der katalytischen Komponente V_2O_5/P_2O_5 vom Al_2O_3-Träger zu trennen, wurde auch das Aluminiumoxid eingesetzt. Die ermittelten Adsorptionswärmen, die nicht erheblich über den Kondensationswärmen der untersuchten Komponenten liegen, zeigen, daß die Wechselwirkung unter den gewählten Bedingungen nur schwach ist. Vergleichsweise fest werden Butene und Butadien am Trägermaterial gebunden, während Furan und Maleinsäureanhydrid am Katalysator stärker adsorbiert werden.

Um die Wirkung verschiedener Sauerstoffarten auf den Ablauf der Oxidationsreaktion, d.h. Geschwindigkeit und Selektivität der Reaktion, zu untersuchen, wurden bei Temperaturen von 623 bis 723 K

bei Anwesenheit und Abwesenheit von Gasphasensauerstoff aufeinanderfolgende Butenpulse auf eine Schüttung des zerkleinerten technischen Katalysators gegeben, der kontinuierlich von einem Trägergas durchströmt wurde.

Aufgrund der aus dieser Versuchsführung resultierenden Ergebnisse ist ersichtlich, daß auch in Abwesenheit von Gasphasensauerstoff die Entstehung von sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukten möglich ist. Allerdings wurde mit wachsender Pulszahl eine abnehmende Aktivität des Katalysators beobachtet, während dagegen bei gleichzeitiger Gegenwart von Gasphasensauerstoff und n-Buten-(1) die Aktivität des Kontaktes unabhängig von der Pulszahl ist. Die aus dem Vanadinoxidgitter für die Oxidation zur Verfügung stehenden Sauerstoffmengen hängen von der Reaktionstemperatur ab. Dieser Zusammenhang kann durch eine scheinbare Aktivierungsenergie von 31 KJ/Mol quantitativ erfasst werden.

Die bei der Oxidation des Butens erhaltene Produktverteilung wird sowohl von der Temperatur als auch von der Art des vorhandenen Sauerstoffs beeinflusst. Für Maleinsäureanhydrid wird schon bei relativ niedrigen Temperaturen, d.h. 650 K, bei Anwesenheit von Gasphasensauerstoff eine maximale Selektivität erhalten, während ohne Gasphasensauerstoff erst bei höheren Temperaturen, d.h. etwa 700 K, in erhöhtem Maße Maleinsäureanhydrid auftritt. Außerdem bewirkt die Anwesenheit von Gasphasensauerstoff eine deutliche Steigerung der Selektivität von Methacrolein, das leicht in nicht erwünschte Produkte (CO, CO_2) überführt werden kann.

Den IR-spektroskopischen Untersuchungen kann entnommen werden, daß durch eine Temperung des Katalysators im Luftstrom die signifikante Bande für die $(V{=}O)^{3+}$-Schwingung verschwindet, wofür eine Überführung der kristallinen Struktur in eine amorphe Gitterstruktur verantwortlich sein kann. Hinsichtlich des Anteils an vierwertig im Katalysator vorliegenden Vanadin werden durch die ESR-spektroskopischen Untersuchungen für den unbehandelten Katalysator 9%, für den vorbehandelten und für den "oxidierten" Katalysator 3%, und letztlich für den durch die Reaktion mit Buten-(1) reduzierten Katalysator 5% erhalten. Durch die Reaktion

mit Buten-(1) werden also 2% des Vanadins reduziert. Aufgrund einer Aufsummierung der aus dem Katalysatorgitter für die Reaktion zur Verfügung gestellten Menge an Sauerstoff ergibt sich ein Anteil von 2.5% an vierwertigem Vanadin.

Für die Bildung der Produkte CO und CO_2 der nicht-selektiven Oxidation werden zwei mögliche Reaktionswege angenommen. Liegt Sauerstoff in molekular an den Katalysator gebundener Form vor, so kann schon kurz nach Entstehung des sich bei der Adsorption von Buten ausbildenden Allyl-Kations unter Bindungsbruch CO und CO_2 entstehen, wobei Methacrolein als Zwischenprodukt gebildet werden kann. Die unselektive Oxidation erfolgt jedoch auch durch Gittersauerstoff. Aus diesen Ergebnissen wird abgeleitet, daß die MSA-Bildung vermutlich von der Beweglichkeit der selektiv wirkenden Sauerstoffspezies, bei der es sich um Gittersauerstoff der Form O^{2-} handeln soll, abhängig ist.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Zusammenfassung	III
Inhaltsverzeichnis	VI
Symbolverzeichnis	X
1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2 STAND DES WISSENS	3
2.1. Katalysatoren für die Butenoxidation	3
2.1.1. Aufbau des Katalysators	3
2.1.2. Katalysatorherstellung	4
2.1.3. Oxidationszustand des Vanadins im Katalysator	5
2.2. Adsorption der Kohlenwasserstoffe am Katalysator	7
2.3. Reaktion von Buten-(1) am V_2O_5/P_2O_5-Katalysator	9
2.3.1. Reaktionsschemata	9
2.3.2. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus	11
2.4. Schlußfolgerungen für die Problemstellung der vorliegenden Arbeit	18
2.4.1. Adsorption	18
2.4.2. Reaktion	18
3 ANGEWANDTE UNTERSUCHUNGSMETHODIK UND AUSWERTEVERFAHREN	20
3.1. Adsorptionswärmen	20
3.1.1. Grundlagen der Momentenmethode	21
3.1.2. Textur der Katalysatoren	23
3.2. Untersuchungen zum Reaktionsablauf im Mikropulsreaktor	25
4 MESSAUFBAU UND EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG	26
4.1. Adsorption	26
4.1.1. Versuchsaufbau	26
4.1.2. Vorbehandlung der Katalysatoren	28
4.1.3. Experimentelle Durchführung	29
4.1.4. Charakterisierung der Katalysatoren	31
4.1.5. Fehlerbetrachtung	32

		Seite
4.2.	Reaktion im Mikropulsreaktor	32
4.2.1.	Versuchsaufbau	33
4.2.2.	Experimentelle Durchführung	36
4.2.3.	Verwendete Analytik	38
4.2.3.1.	Eichung	39
4.2.3.2.	Durchführung der Analysen	40
4.2.4.	Fehlerbetrachtung	41
5	ADSORPTION VERSCHIEDENER KOHLENWASSERSTOFFE AN UNTERSCHIEDLICHEN KATALYSATOREN	43
5.1.	Experimentelle Ergebnisse	43
5.1.1.	Physikalische Eigenschaften der Adsorbenten	43
5.1.2.	Adsorptionsverhalten der verschiedenen Adsorbate am technischen Katalysator	45
5.1.3.	Adsorptionsverhalten der verschiedenen Adsorbate am hergestellten Katalysator	49
5.1.4.	Adsorptionsverhalten der verschiedenen Adsorbate am Aluminiumoxid	52
5.2.	Diskussion der Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen	55
5.2.1.	Adsorptionsgleichgewichtskonstanten der verschiedenen Adsorbate	55
5.2.2.	Die Adsorptionswärmen	56
5.2.3.	Diskussion der experimentellen Adsorptionswärme und -Entropie mit berechneten Werten	58
6	REAKTION IM MIKROPULSREAKTOR	62
6.1.	Ergebnisse begleitender Untersuchungen	62
6.1.1.	Wahl des Katalysators	62
6.1.2.	Beeinflussung des Produktspektrums durch den zerkleinerten Katalysator	63
6.1.3.	ESR- und IR-spektroskopische Ergebnisse zur Charakterisierung der Wertigkeit des Vanadins bei verschiedenen Katalysatorzuständen	64
6.1.4.	Massendefizite der Produkte	67
6.1.5.	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse	68
6.2.	Ergebnisse über den Reaktionsablauf bei gepulster Reaktionsführung	73
6.2.1.	Reaktionsbedingungen und experimentelle Zielsetzungen	73

Seite

6.2.2. Die Wirkung von irreversibel am Katalysator adsorbierten Sauerstoffs und des Gittersauerstoffs auf den Reaktionsablauf 76

6.2.3. Beeinflussung des Produktspektrums durch den Gasphasensauerstoff 81

6.2.4. Die Wirkung von Gasphasensauerstoff und reversibel gebundenen Oberflächensauerstoff sowie Gittersauerstoff auf den Reaktionsablauf 87

6.2.5. Die Wirkung der ständigen Anwesenheit von Gasphasensauerstoff auf die Produktverteilung 92

6.2.6. Vergleich der Wirkung der unterschiedlichen Sauerstoffarten 99

6.2.7. Der Einfluß unterschiedlicher Kohlenwasserstoffbelastungen auf den Reaktionsablauf 104

6.2.8. Untersuchungen zum Reaktionsablauf durch Zwischenprodukte 109

6.2.9. Stationäre Untersuchungen im Mikroreaktor 113

6.2.10. Zusammenfassung der Ergebnisse 114

6.3. Diskussion der Ergebnisse 119

6.3.1. Katalysatorstruktur und reaktiver Sauerstoff 119

6.3.2. Wertigkeitszustände des Vanadins im Katalysator 122

6.3.3. Kinetische Modellvorstellungen zur Abreaktion des Gittersauerstoffs 124

6.3.4. Abhängigkeit der Produktverteilung und der Katalysatoraktivität vom Anteil des abgebauten Gittersauerstoffs 128

6.3.5. Einfluß von Gasphasensauerstoff auf die Produktverteilung und Katalysatoraktivität 134

6.3.6. Vergleich der durch unterschiedliche Reaktionsführung erzielten Produktverteilung und Katalysatoraktivität 136

6.3.7. Vorstellungen über die ablaufenden Reaktionen 141

7 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK 144

8 LITERATURVERZEICHNIS 146

	Seite
9 ANHANG	150
9.1. Definition von Umsatz, Ausbeute und Selektivität	150
9.2. Definition von K_a (Adsorptionsgleichgewichts-konstante)	150
9.3. Berechnung der Anzahl der Spins	151
9.4. Spezifikationsliste	152
9.5. Tabellen	154
9.6. Darstellungen	165

SYMBOLVERZEICHNIS

A	Frequenzfaktor	s^{-1}
C	Konzentration in der fluiden Phase	mol g^{-1}
c	Konzentration des zu adsorbierenden Gases	mol g^{-1}
c_B^o	Butenkonzentration am Reaktoreingang	mol g^{-1}
c_B	Butenkonzentration am Reaktorausgang	mol g^{-1}
D_{ax}	Dispersionskoeffizient	$cm^2\ s^{-1}$
D_e	Porendiffusionskoeffizient im Katalysator	$cm^2\ s^{-1}$
ΔH	Adsorptionswärme	KJ/mol
K_a	Adsorptionsgleichgewichtskonstante	
k_a	Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante	s^{-1}
L	Länge der Schüttschicht	cm
m_{Kat}	Katalysatormasse	g
n_a	Konzentration des adsorbierten Gases am Feststoff	mol g^{-1}
n_m	Monoschichtkapazität	mol g^{-1}
n_O^o	Konzentration an Sauerstoff im Gitter vor dem 1. Puls	mol g^{-1}
n_O^i	Konzentration an Sauerstoff im Gitter nach i-ten Puls	mol g^{-1}
O_p	Oberfläche des Katalysators	$m^2\ g^{-1}$
P	Gesamtdruck	bar
P_i	Druck am Säuleneingang	bar
P_o	Druck am Säulenausgang	bar
R	Gaskonstante	$J\ mol^{-1}K^{-1}$
R_K	Kornradius	cm
r	radiale Koordinate im Korn	cm

r_B	Reaktionsgeschwindigkeit von Buten	mol $g^{-1}s^{-1}$
r_O	Reaktionsgeschwindigkeit für den Sauerstoffverbrauch	mol $g^{-1}s^{-1}$
r_p	Porenradius	cm
$\bar{r}_p$	mittlerer Porenradius	cm
S	Selektivität	C-Atom%
ΔS	Entropie	J $mol^{-1}K^{-1}$
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
u	Gasgeschwindigkeit	cm s^{-1}
V_p	Porenvolumen	cm^3 g^{-1}
W	Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und Feststoff	
X_B	Umsatz an Buten	%
x	Längskoordinate des Reaktors	cm
Y	Ausbeute	C-Atom%
y	Verhältnis von Gleichgewichtsdruck zum Sättigungsdampfdruck des flüssigen Stickstoffs	
Z_i	Zahl der C-Atome im Molekül i	

Griechische Symbole

α	Bettporosität	
β	Kornporosität	
μ_n	n-te Moment	
ρ_f	Dichte des Festkörpers	g cm^{-3}
ρ_s	Schüttdichte	g cm^{-3}
σ	Oberflächenspannung	dyn cm^{-3}

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Darstellung von Maleinsäureanhydrid (MSA) ist ein wichtiger Prozeß, wobei Maleinsäureanhydrid besondere Bedeutung als Ausgangsverbindung für die Herstellung von Polyesterharzen, Lackrohstoffen, Weichmachern und Fumarsäure zukommt /1/.

Für die großtechnische Durchführung wurde in der Vergangenheit die heterogene Gasphasenoxidation von weitgehend ausschließlich Benzol als Rohstoff an Vanadinoxid/Molybdänoxid-Katalysatoren, je nach Fahrweise bei Temperaturen von 673 K bis 723 K und Drucken zwischen 1 bis 3 bar, betrieben. Aufgrund marktwirtschaftlicher Überlegungen stellen die C_4-Kohlenwasserstoffe /2/3/, die bei der Benzinpyrolyse kostengünstig als Nebenprodukte anfallen, eine echte Alternative gegenüber der MSA-Herstellung aus Benzol dar. Laut Kripylo /4/ sollte sich für die Buten-Oxidation theoretisch eine ähnliche hohe Selektivität wie bei der Verwendung von Benzol erzielen lassen.

Verantwortlich für das Erreichen einer hohen Selektivität in der praktischen Durchführung ist sowohl die Zusammensetzung des Katalysators als auch die Reaktionsführung dieses heterogen katalytischen Prozesses. Zur Beeinflussung des Reaktionsablaufes, d.h. zur Unterdrückung der selektivitätsmindernden Nebenproduktbildung, wurden sehr unterschiedliche Katalysatoren eingesetzt. Es fehlt jedoch noch immer ein umfassendes Verständnis über die Wirkungsweise solcher Katalysatoren. Daher erscheinen noch weitere Studien notwendig, zu denen mit der vorliegenden Arbeit an einem Kontakt auf der Basis von V_2O_5/P_2O_5 als katalytisch aktive Komponente und Al_2O_3 als Trägermaterial ein Beitrag geleistet werden soll.

Die Funktionsweise des Katalysators stellt sich im wesentlichen wie folgt dar: der Kohlenwasserstoff wird zunächst chemisorbiert, anschließend läuft die katalysierte Oxidationsreaktion über Zwischenstufen bzw. über Zwischenprodukte zum gewünschten Produkt MSA ab. Entscheidend für die Wirkungsweise des Kontaktes dürfte daher die Adsorption der Reaktionsteilnehmer am

Katalysator und ihre Wechselwirkung mit Sauerstoff sein, der als adsorbierter oder Gittersauerstoff vorliegen und am Reaktionsgeschehen teilnehmen kann.

Diese Gesichtspunkte stehen im Vordergrund der vorliegenden Arbeit. Daher wurde zunächst das Adsorptionsverhalten von Buten-(1) als Ausgangsverbindung sowie von trans-Buten-(2), cis-Buten-(2), Butadien, Furan und MSA als Zwischen- bzw. Endprodukte näher untersucht. Die Adsorptionsmessungen wurden nach der sogenannten Pulsmethode durchgeführt. D.h. aus der Peakverbreiterung eines kurzzeitig dem Trägergasstrom, der die Katalysatorschüttung kontinuierlich durchströmt, aufgegebenen Pulses an zu adsorbierender Substanz wurde die Adsorptionsgleichgewichtskonstante und über deren Temperaturabhängigkeit die Adsorptionswärme ermittelt.

Weiterhin wurden Untersuchungen mit dem Ziel angestellt, Hinweise darüber zu erhalten, welche der genannten Sauerstoffarten den Reaktionsablauf und damit die Selektivität entscheidend beeinflußt. Die Untersuchungen zur Wirkungsweise des Sauerstoffs erfolgten in der Weise, daß Pulse bestehend aus Buten-(1) - im Gemisch mit Helium oder Luft - auf verschieden vorbehandelte Katalysatoren aufgegeben wurde, wobei außerdem noch das Trägergas in der Weise variiert wurde, daß dieses entweder ein Inertgas (Helium) war oder Sauerstoff (Luft) enthielt.

2. STAND DES WISSENS

Die folgende Literaturübersicht gibt einen Einblick in die wichtigsten für diese Arbeit relevanten und bekanntgewordenen Ergebnisse über die Adsorption der bei der Buten-Oxidation auftretenden Kohlenwasserstoffe bzw. deren Sauerstoffderivate an vergleichbaren Katalysatorsystemen sowie über den Mechanismus der Reaktion, wobei ergänzend auch noch auf die Reaktionskinetik eingegangen wird. Einleitend wird ein kurzer Überblick über verwendete Katalysatoren und ihre Herstellung gegeben.

2.1. Katalysatoren für die Buten-Oxidation

Zu den am häufigsten untersuchten Katalysatorsystemen der Buten-(1)-Oxidation gehören Mo-(Mg,Al,Si,Ti)-O /5/, Te-Mo-O /6/ und Fe-Mo-Bi-O /7/, wobei im folgenden Abschnitt vor allen Dingen auf Katalysatoren bestehend aus V/P-Oxiden eingegangen wird.

2.1.1. Aufbau des Katalysators

Die katalytische Gasphasenoxidation von Buten-(1) zu MSA wird zum großen Teil mit Katalysatoren durchgeführt, die auf der Basis von Vanadinoxid als katalytisch wirksame Komponente aufgebaut sind /8/. Als Trägermaterial findet zum größten Teil Al_2O_3 oder SiO_2 Anwendung, deren wesentlicher Unterschied darin zu sehen ist, dass es auf SiO_2-Oberflächen bevorzugt zur Ausbildung von VO_4-Konfigurationen kommt und auf Al_2O_3-Oberflächen VO_5-Anordnungen festgestellt worden sind, wobei die Sauerstoffatome in bezug auf das Vanadinatom eine tetraedrische bzw. quadratisch pyramidale Konfiguration einnehmen.

Um die nicht-selektive Oxidation des Butens zu CO und CO_2 bei Verwendung von V_2O_5 einzuschränken, enthalten diese Katalysatorsysteme P_2O_5, das zwar eine Einbuße an Katalysatoroberfläche

und Aktivität bedingt, jedoch die Selektivität der Reaktion zu MSA erhöht /9/. Dies ist dadurch bedingt, daß P_2O_5 eine Abnahme der Basen- und Säurestärke des Kontaktes, wodurch eine Unterdrückung der C-C-Spaltung hervorgerufen wird /10/, bewirkt.

Eine weitere Beeinflussung der katalytischen Gasphasenoxidation durch die Katalysatorzusammensetzung stellt laut Ai /11/ die Möglichkeit der Verwendung von Alkalimetall als Promotor dar. Hierbei wird die Oxidationsaktivität im Falle der Zugabe von Natrium oder Kalium erniedrigt, während Lithium keinen nennenswerten Einfluß ausübt.

2.1.2. Katalysatorherstellung

Aktivität und Selektivität des Katalysators sind nicht nur von den verwendeten Komponenten, sondern auch von der Herstellungsweise abhängig. Aufgrund der Patentliteratur /12/13/ wird erst das V-P-O-Gemisch hergestellt und dann auf den Träger aufgebracht.

Beispielhaft werden zwei Herstellungsverfahren erläutert:
So wird Ammoniummetavanadat (oder besser V_2O_5, da frei von NH_4-Gruppen) in einem reduzierenden Agenz solange erwärmt, bis eine tiefblaue Lösung (VO^{2+}-Ionen) entsteht. Dieses reduzierende Agenz kann sowohl aus Salzsäure als auch aus organischen Verbindungen wie Oxalsäure, Maleinsäure, Zitronensäure oder Weinsäure bestehen, wobei die Verwendung verschiedener organischer Verbindungen nicht ohne Einfluß auf den Valenzzustand des Vanadins bleibt /14/.

Nach Entstehen der tiefblauen Färbung wird eine bestimmte Menge an Phosphorsäure hinzugegeben und die Lösung 10 h am Rückfluß erhitzt /15/. Jetzt kann ein Teil der Lösung eingedampft und der Träger hinzugegeben werden (SiO_2 oder Al_2O_3). Die gesamte Aufschlämmung wird unter Rühren auf dem Wasserbad behandelt, um so eine einheitliche Belegung des Trägermaterials mit dem Katalysatorkomplex zu gewährleisten. Nach einem Trocknungsvorgang bei T=403 K wird der Katalysator anschließend bei T=773 K gehärtet.

Eine etwas andere Vorgehensweise wird von Fricke et al. vorgestellt /16/. In diesem Fall wird das Trägermaterial (SiO_2) erst in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. P_2O_5 wird in Form von $POCl_3/CCl_4$-Lösung der Suspension zugesetzt und nach 30 Minuten wird ein Gemisch aus $VOCl_3/CCl_4$ addiert. Tetrachlorkohlenstoff wird abgezogen und anschließend erfolgt eine Hydrolyse im feuchten Luftstrom. Hieran schließt sich ein Härtungsprozess an, dem eine Aktivierung im heißen Luftstrom (T=873 K) folgt.

2.1.3 Oxidationszustand des Vanadins im Katalysator

Der Oxidationszustand des Vanadins in den Katalysatorsystemen ist einerseits von der grundsätzlichen Zusammensetzung (P/V-Verhältnis), als auch andererseits von der Vorbehandlung bzw. weiteren Behandlung des Katalysators abhängig. Wie bei Nakamura et al. /14/ deutlich dargestellt wird, bestimmt das P/V-Verhältnis den Oxidationszustand des Kontaktes in der Weise, daß mit Zunahme des Verhältnisses von Phosphor zu Vanadin das Auftreten kleinerer Wertigkeitsstufen als V^{5+}, bei einem P:V-Verhältnis (bezogen auf Atomzahlen) größer als 1:1 sogar Oxidationsstufen kleiner als V^{4+}, nachgewiesen werden können. Deutlich ist eine Abhängigkeit der Produktverteilung von den vorhandenen Oxidationsstufen des Vanadins erkennbar.

Da allerdings bei der naßchemischen Analyse die festen Proben erst in Lösung gebracht werden müssen, was mit einer teilweisen Veränderung des Oxidationszustandes verbunden sein kann, erscheinen hierbei ESR- und IR-spektroskopische Meßmethoden vorteilhafter zu sein. Allerdings sind bisher mit der IR-Spektroskopie keine quantitativen Bestimmungen der vorhandenen Mengen an fünfwertigem Vanadin möglich gewesen. Charakteristisch für $(V{=}O)^{3+}$ ist das Auftreten einer Schwingungsbande bei 1020 cm^{-1}, während die Schwingungsbande bei 825 cm^{-1} der V-O-V-Schwingung zugeordnet werden kann.

Vorteilhafter scheint jedoch die Anwendung von ESR-Messungen zu sein, da der Katalysator im festen Zustand untersucht werden kann und durch die Anzahl der auftretenden Spins die vierwertige Oxidationstufe des Vanadins direkt erfaßt wird. Vanadin in der fünfwertigen Oxidationsstufe gibt kein ESR-Signal, und das dreiwertige Vanadin ist durch die ESR-Methode nur bei Temperaturen von 4 K sichtbar/17/. Aufgrund des ungepaarten Elektrons von V^{4+} wird ein ESR-Signal erhalten, wobei durch Kopplung mit dem Kernspin ein Oktett entstehen sollte. Diese Hyperfeinaufspaltung wurde nur dann beobachtet, wenn vierwertiges Vanadin in einem Glassystem (Na_2O/B_2O_3) /18/ oder aber als Monoschichtkatalysator vorliegt /19/.

Anstelle dieser Hyperfeinstruktur tritt nur noch ein Singulett-Signal auf, sobald das freie Elektron nicht mehr an einem einzigen Vanadinatom lokalisiert ist. Deswegen wird bei reinen V-P-O-Katalysatorsystemen meist nur noch ein Singulett-Signal beobachtet /14/20/21/, was jedoch in erster Linie von der Zusammensetzung sowie von der Vorbehandlung des Katalysators abhängig ist. So bedingt eine hohe Dotierung des Kontaktes mit Phosphor, daß eine Isolierung der einzelnen Vanadinatome auftritt, so daß wiederum eine Hyperfeinstruktur des V^{4+} sichtbar wird /14/. Bei kleineren Atomverhältnissen von Phosphor zu Vanadin ist nur noch ein Singulett erkennbar, das aufgrund der Entstehung von V^{3+} eine deutliche Verbreiterung des Singulett-Signals (ca. 1000 Gauss) aufweisen kann.

Allerdings ist das Auftreten der dreiwertigen Oxidationsstufe des Vanadins, wie erst kürzlich berichtet worden ist /21/, abhängig von der Vorbehandlung des Katalysators. Denn während von Nakamura et al. das dreiwertige Vanadin nachgewiesen werden konnte (Kalzinierungstemperatur: 673 K), ist diese Oxidationsstufe nach einer Kalzinierungstemperatur von 773 K laut Trifirò /21/ nicht mehr anwesend. Weiterhin befindet sich der Katalysator - Ausgangszustand ist eine niedrige Oxidationsstufe - , an dem die Reaktion mit Buten-(1)/Luft erfolgte, in einem höheren Oxidationszustand als der Ausgangskatalysator.

Ein weiterer interessanter Beitrag wird von Akimoto mitgeteilt /20/, der den Oxidationszustand von V_2O_5-Katalysatoren auf verschiedenen Trägermaterialien mit ESR-Untersuchungen näher zu charakterisieren suchte. In Abhängigkeit vom V/Al-Verhältnis kann entweder ein Singulett oder eine Hyperfeinstruktur beobachtet werden. Während eine zu hohe Aluminiumkonzentration (V/Al=1:9) das Auftreten der Hyperfeinstruktur bedingt, wird ab einem V/Al-Verhältnis von 2:8 sowohl eine Hyperfeinstruktur als auch das Singulett-Signal des V^{4+} erhalten. Bei Behandlung des Katalysators mit Luft verschwindet nur das Singulett-Signal, während die Hyperfeinstruktur sogar noch deutlicher sichtbar wird. Für die Oxidationsreaktion von Bedeutung sind also nur die Vanadinatome, die untereinander Elektronen austauschen können, da nur diese vom vierwertigen in den fünfwertigen Oxidationszustand überführt werden können.

2.2. Adsorption der Kohlenwasserstoffe am Katalysator

Bei der heterogenen Katalyse ist die Reaktion von der Natur des adsorbierten Komplexes abhängig. Wenn die Adsorption zu stark ist, hat der Komplex keine Möglichkeit mehr zur eigentlichen Reaktion mit anderen Komponenten. Auf der anderen Seite kann die Reaktion bei einer zu schwachen Adsorption verhindert werden, weil die Verweilzeiten auf der Katalysatoroberfläche zu kurz sein können und/oder das adsorbierte Molekül zu wenig aktiviert wird. Meßbare Größen für die auftretenden Bindungsstärken zwischen Katalysator und Reaktand sind durch die Adsorptionswärmen vorgegeben.

Adsorptions- und Desorptionsvorgänge wurden von Sunderland /22/ für die Buten-Oxidation anhand eines durch kinetische Untersuchungen an einem V_2O_5/P_2O_5-Katalysator aufgestellten Modells berücksichtigt, so daß auf diese Weise eine Adsorptionsgleichgewichtskonstante für MSA erhalten werden konnte. Die Adsorptionsgleichgewichtskonstante für Butadien wurde von Ai /23/ auf ähnliche Weise bestimmt, wiederum aufgrund kinetischer Untersuchungen und unter der

Annahme eines Langmuir-Hinshelwood-Modells. Beide Untersuchungen wurden bei Temperaturen bis 623 K durchgeführt. Ob Adsorptionswärmen, die durch kinetische Messungen erhalten wurden, den tatsächlichen Gegebenheiten Rechnung tragen hängt im wesentlichen davon ab, ob der dem kinetischen Modell zugrunde liegende Reaktionsmechanismus zutrifft. Solche Angaben sind daher jeweils mit gewissen Vorbehalten zu betrachten.

Adsorptionswärmen, die sich auf die Buten-(1)-Oxidation beziehen, liegen hauptsächlich über Aluminiumoxid, also dem Trägermaterial der eigentlichen aktiven Komponente, vor. Durch Anwendung einer gaschromatographischen Meßtechnik konnten von Ogasawara und Cvetanovič für die Butene Adsorptionswärmen von 37.3 bis 38.2 KJ/Mol erhalten werden /24/. Die gaschromatographische Pulsmethode wird häufig angewendet, da der geringe experimentelle Aufwand einen erheblichen Vorteil gegenüber konventionellen Techniken darstellt. Ein Vergleich der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten der chromatographischen und einer konventionellen Methode ist in Tabelle 1 festgehalten /25/.

Tabelle 1: Adsorptionsgleichgewichtskonstante an SiO_2 (T=323 K)

Kohlenwasserstoff	aus Gleichgewichts-adsorptionsmessungen (ml/g)	aus chromatographischen Peaks (ml/g)
Ethan	14.5	14.6
Propan	63.0	65.4
n-Butan	308.0	311.0

Zu den Grundlagen, die sich mit der Ermittlung von Adsorptionsgrößen befassten, können die Arbeiten von Kochloefl gezählt werden /26/27/. Eine noch umfassendere Darstellung wird von Kubin /28/29/ und Kucera /30/ gegeben, die sich mit der Zuordnung der meßbaren Momente der Elutionskurven zu Wechselwirkungen der gasförmigen Reaktanden mit Feststoffen näher auseinandersetzten. Weiterhin konnte von Suzuki und Smith /31/ als auch

von Furusawa /32/ mit einer theoretischen Abhandlung gezeigt werden, daß es mit Hilfe der Momentenmethode möglich sein sollte, aus dem nullten, ersten und zweiten Moment der Elutionskurve durch Variation der Partikelgröße und der Strömungsgeschwindigkeit die charakteristischen Parameter für die axiale Dispersion, die Filmdiffusion, die Porendiffusion, die Adsorption und schließlich die Oberflächenreaktion bei einer Reaktion erster Ordnung zu erhalten.

Die praktische Anwendung dieser theoretischen Aussagen wurde durch Christoffel /33/ anhand der Dehydroisomerisierungsreaktion von Methylcyclopentan an Pt/Al_2O_3-Reformierkatalysatoren bestätigt. Allerdings zeigte sich hierbei, daß die Anwendbarkeit der Pulsmethode bis in das eigentliche Reaktionsgebiet nur beschränkt möglich ist. Durch eine kritische Betrachtung von Gangwal et al. /34/35/, die vor allen Dingen auf die Reproduzierbarkeit der Momentenmethode eingeht, konnte nachgewiesen werden, daß durch diese Meßmethode Ergebnisse erzielt werden können, die in bezug auf die Genauigkeit durchaus mit anderen Meßtechniken vergleichbar sind. Auf Einzelheiten der Methode wird im Hinblick auf die vorliegende Arbeit später (vergl. Abschnitt 3.1.) eingegangen.

2.3. Reaktion von Buten-(1) am V_2O_5/P_2O_5-Katalysator

2.3.1 Reaktionsschemata

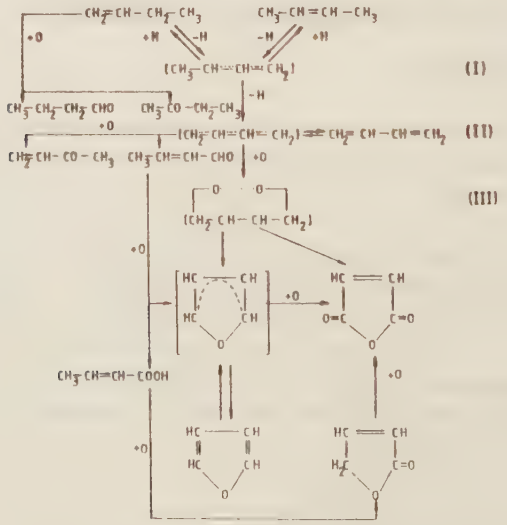
Schon Sampson und Shooter /36/ stellten ein Reaktionsschema auf, in dem die Bildung von MSA über mehrere Zwischenstufen dargestellt wird,

wobei die Zwischenstufe Furan, welche der MSA-Bildung aus Butadien vorgeschaltet ist, noch keine Berücksichtigung gefunden hat. MSA wird also aufgrund des Reaktionsschemas auf zwei Wegen gebildet.

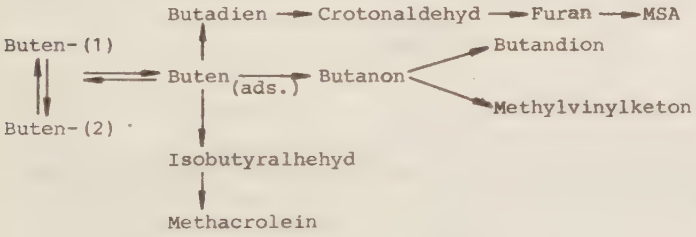
Es werden in diesem Falle sowohl Butadien als auch Crotonaldehyd als entscheidende Zwischenstufen durchlaufen. In welchem Maße diese beiden Zwischenstufen, bzw. ob Crotonaldehyd überhaupt eine Zwischenstufe der selektiven Reaktion darstellt, an dem Reaktionsablauf also beteiligt ist, stellt auch zum heutigen Zeitpunkt eine noch zu klärende Fragestellung dar.

Aufbauend auf diesem Reaktionsschema sind detailliertere Reaktionsabläufe von Ai /37/38/ als auch von Kernos et al. /39/ aufgestellt worden, wonach von letzterem wiederum ein π-Allyl-Komplex auf der Oberfläche des Katalysators postuliert wird.

Außerdem wurde von Kernos et al. /40/ auch untersucht, ob Crotonaldehyd einen wesentlichen parallelen Weg zur Ausbildung von MSA darstellt, oder ob er nur als Nebenprodukt in Erscheinung tritt. Es stellte sich heraus, daß die Bildung von Furan aus Crotonaldehyd im Vergleich mit Butadien als Ausgangskomponente nur sehr klein war, was später von Seeboth et al. /41/ bestätigt werden konnte. Die Bildung von Kohlendioxid soll nach Untersuchungen von Kernos et al. unabhängig von der Hauptreaktion ablaufen, da bei Variation der Versuchsbedingungen die CO_2-Ausbeute konstant bleibt. MSA kann über die Oxidation der adsorbierten instabilen Zwischenstufen I, II und III entstehen, wie dem Reaktionsschema von Kernos, unten abgebildet, zu entnehmen ist.



Ein weiteres Reaktionsschema ist von Blanchard et al. /42/86/ veröffentlicht worden, das sich zwar auf einen V_2O_5/MoO_3-Kontakt bezieht, dafür allerdings genauer auf die Möglichkeit der entstehenden Nebenprodukte eingeht.



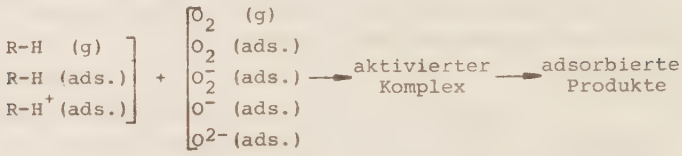
Alle Reaktionsschemata besitzen nur modellmäßigen Charakter. Um nähere Rückschlüsse auf Vorgänge am Katalysator erhalten zu können, werden im folgenden mechanistische Vorstellungen und die zu ihnen führenden experimentellen Methoden näher besprochen.

2.3.2. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

Für die katalytische Gasphasenoxidation wurde auf verschiedene Art und Weise versucht, Aufklärung über einige Oberflächenvorgänge zu erhalten. Das Grundkonzept für die Beschreibung der katalytischen Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen berücksichtigt hauptsächlich Oberflächenvorgänge, da einem Radikalkettenmechanismus in der Gasphase kein bedeutender Einfluß auf den Ablauf der Reaktion eingeräumt wird. Wie hier aufgelistet ist, sind diese Oberflächenabläufe von Adsorptions- und Desorptionseinflüssen, Diffusionsvorgängen sowie von Elektronentransportvorgängen abhängig /43/.

1. Schritt: Adsorption der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche
2. Schritt: Oberflächendiffusion der adsorbierten Spezies zu den aktiven Zentren
3. Schritt: Elektronenvorgänge an den aktiven Zentren
   a) $O_2(ads.) + e^- \longrightarrow O^-(ads.), O^{2-}(ads.), O_2^-(ads.)$
   b) $R\text{-}H(ads.) \longrightarrow R\text{-}H^+(ads.) + e^-$

4. Schritt: Chemische Wechselwirkung von geladenen und neutralen Spezies



5. Schritt: Desorption der Produkte

Zu diesen verschiedenen Abschnitten sind von zahlreichen Autoren Untersuchungen vorgenommen worden, um einen Beitrag zu den Elektronentransportvorgängen und der chemischen Wechselwirkung des Katalysators mit den Sauerstoffspezies zu leisten. Als sehr vorteilhaft für die Beurteilung auf den Oberflächen von Kontakten haben sich vor allen Dingen spektroskopische Methoden erwiesen.

So diskutieren Nakamura et al. /14/ aufgrund von umfangreichen Untersuchungen an einem V_2O_5/P_2O_5-Katalysator als für die Kohlenwasserstoffoxidation selektiv wirkende Sauerstoff-Spezies das an Vanadin doppelt gebundene Sauerstoffion, wobei sich diese Schlußfolgerung insbesondere auf IR- und ESR-spektroskopische Messungen stützt, auf die schon teilweise in Abschnitt 2.1.3. eingegangen worden ist. Deutlich kann ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten dieser Sauerstoffspezies und der Selektivität der Butenoxidation zu MSA verfolgt werden. Verbunden ist der Anstieg der Selektivität der Reaktion mit dem Auftreten von vierwertigem Vanadin, was durch Variation der Zusammensetzung des Kontaktes (Änderung des P/V-Verhältnisses) erreicht werden konnte. Diese Abhängigkeit vom Reduktionsgrad konnte von Bielanski und Haber /44/ für V_2O_5-haltige Katalysatoren - allerdings in diesem Falle für die Reaktion von o-Xylol zu PSA - anschaulich dargelegt werden, da die Selektivität von PSA in Bezug auf die V^{4+}-Ionenkonzentration ein deutliches Maximum durchläuft.

Weiterhin gelang es Bielanski et al. /17/ die Redoxvorgänge mit ESR-Spektroskopie und naßchemischer Analyse an reinem Vanadinpentoxid näher zu beschreiben. Die Redoxvorgänge setzen sich aus zwei Folgeschritten zusammen (bezogen auf Propylen als Reduktions-

mittel), wobei fünfwertiges Vanadin erst in die vierwertige Oxidationsstufe überführt wird, und diese dann noch weiter zum dreiwertigen Vanadin reduziert werden kann. Diese Aussage ist nicht vollständig abgesichert, da auch die Möglichkeit besteht, daß die Spins der V^{4+}-Ionen miteinander koppeln, und aufgrund dieses Sachverhalts im ESR-Spektrum eine Abnahme der V^{4+}-Konzentration beobachtet werden kann.
Es ist hinzuzufügen, daß die Reduktion des Metalloxids durch das Propylen bei einer Temperatur von 373 K sowie der Oxidationsprozess durch Sauerstoff bei 473 K allein auf die äußere Oberfläche des Vanadinpentoxids beschränkt ist. Oberhalb dieser Temperaturen wird allerdings sowohl der Oxidations- als auch der Reduktionsvorgang merklich durch Diffusionsvorgänge beeinflußt.

Der Ablauf eines Redox-Mechanismus an V_2O_5/Al_2O_3-Katalysatoren wird auch von Akimoto et al. /20/ postuliert, welche das bei der Reduktion entstandene V^{4+}-Ion für die Entstehung des selektiven O^{2-}-Ions heranziehen. Anhand der IR-Spektren (KBr-Technik) können direkt das $(V{=}O)^{3+}$ sowie das $(V{=}O)^{2+}$ festgestellt werden. Hieraus resultierend werden folgende Vorstellungen über den Ablauf der Redoxreaktion diskutiert:

1) Reduktion des $V^{5+}{=}O$ zu V^{3+} (Oxidation von Buten)
2) $V^{3+} + V^{5+}{=}O \longrightarrow V^{4+} + V^{4+}{=}O$
3) $V^{4+}{=}O$ wird weiter reduziert oder in $V^{5+}{=}O$ überführt
4) An V^{4+} werden O^- und O^{2-} gebildet, die als Gittersauerstoff eingebaut werden können.

Außer durch diese infrarotspektroskopische Untersuchung wird die Bedeutung der V=O-Bindung durch Beobachtung von Fricke et al. /16/ weiter unterstrichen. Ihre Versuche betreffen vor allen Dingen die Beeinflussung der Selektivität der Reaktion durch das Auftreten von O^-- und O_2^--Radikalen bei Vanadin-Phosphoroxid-Katalysatoren, was mit fortschreitender Reaktion durch ESR-Spektroskopie näher untersucht wurde. Es konnte mit zunehmendem Phosphorzusatz (begrenzt bis P:V=2:1) eine Verminderung der Bildung von O^-- und O_2^--Radikalen verbunden mit einem Anstieg der MSA-Selektivi-

tät beobachtet werden. Durch die zunehmende Menge an Phosphor, so wird argumentiert, erhöht sich auf der einen Seite die Reduzierbarkeit, während auf der anderen Seite die katalytisch wirksame Spezies, die wiederum als $(V{=}O)^{2+}$-Ion definiert wird, stabilisiert wird. Letztlich bestätigen Seeboth et al. /41/ die Existenz dieser Zentren durch eine während des Reaktionsprozesses entstandene Verbindung, die das doppelt an Vanadin gebundene Sauerstoffion enthält. Es handelt sich hierbei um α-$VOPO_4$, das durch Reaktion mit Buten in die katalytisch aktive Komponente $(VO)_2P_2O_7$ überführt werden kann. Übereinstimmend hiermit wurde auch von Bordes und Courtine /45/ als für die Oxidationsreaktion wesentlicher Bestandteil des Katalysators die Existenz dieser beiden Verbindungen vorgeschlagen.

Ergänzend zu dem Thema des Gittersauerstoffs, allerdings mehr auf elektronische Eigenschaften von V_2O_5-Kontakten in Verbindung mit der Buten-(1)-Oxidation bezogen, wird bei der Veröffentlichung von Hauffe und El-Salaam /46/47/ eingegangen. Deutlich konnte mit steigenden Temperaturen eine ansteigende Leitfähigkeit, über die sich ein Zusammenhang mit dem Einbau von Sauerstoff in das Gitter des Kontaktes herstellen läßt, beobachtet werden. Bis zu Temperaturen von 623 K, so ergibt sich, ist die Reaktion von Buten mit Sauerstoffionen an der Oberfläche des Katalysators rascher als der Einbau von Sauerstoff aus der Gasphase in das V_2O_5-Gitter, so daß es zu einer schnellen Desaktivierung des Katalysators kommt. Dagegen wird bei Temperaturen oberhalb 623 K der Einbau von Sauerstoff beschleunigt, und somit stehen in ausreichendem Maße aktive Zentren für die Oxidationsreaktion zur Verfügung. Die Bildung von MSA wird in diesem Falle über einen aktivierten Komplex vollzogen, der durch Abstraktion des π-Bindungselektrons vom Buten-(1) entsteht.

Die bisher dargelegten Literaturergebnisse, die fast ausschließlich auf spektroskopische Meßmethoden bezogen sind, lassen sich wie folgt zusammenfassen: Eindeutig läßt sich eine Selektivitätsabhängigkeit der Buten-(1)-Oxidation vom Oxidationszustand des Vanadins im Katalysatorsystem verfolgen, denn bei einem hohen

Wertigkeitszustand des Vanadins wird die nicht-selektive Durchoxidation zu CO und CO_2 bevorzugt, während durch kleinere Oxidationszustände als vierwertiges Vanadin die Aktivität des Kontaktes abnimmt. Allerdings konnten nur Anfangs- und Endzustand der Katalysatoren mit dem Selektivitätsverhalten in Beziehung gesetzt werden. Weiterhin ist noch nicht geklärt, inwieweit das Auftreten der dreiwertigen Oxidationsstufe des Vanadins für die Reaktion von Bedeutung ist, da sowohl Redoxsysteme bestehend aus V^{3+}/V^{5+} als auch Redoxsysteme der Art V^{4+}/V^{5+} zur Diskussion stehen. Hinzu kommt, daß noch nicht darauf eingegangen worden ist, ob der Gittersauerstoff an der Reaktion beteiligt ist, oder ob für die Oxidation nur der Gasphasensauerstoff von wesentlicher Bedeutung ist. Für die Klärung einiger der erwähnten Probleme erscheint das mikrokatalytische Pulssystem geeignet zu sein. Hierauf wird im folgenden näher eingegangen.

Um Aussagen zu den katalytischen Eigenschaften des V_2O_5/P_2O_5-Katalysators ermitteln zu können, erscheinen Untersuchungen mit einem Mikropulsreaktor, der zuerst von Kokes, Tobin und Emmett /48/ vorgestellt wurde, wesentliche Vorteile gegenüber anderen Techniken zu besitzen. Diese lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1) Messung von Anfangswechselwirkungen zwischen Reaktand und Katalysatoroberfläche
2) Ermittlung von fest adsorbierten Substanzen mittels einer Massenbilanz
3) Bestimmung der Anzahl der aktiven Zentren
4) Messung der Änderung der Katalysatoraktivität

Die Pulsmethode kann Information über die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtsparameter sowie in besonderen Fällen über kinetische Daten von heterogenen Gasphasenreaktionen liefern, soll hier aber besonders unter dem Gesichtspunkt ablaufender Reaktionsmechanismen von Oxidationsreaktionen betrachtet werden. Über angewandte Beispiele, in denen diese Pulstechnik für Oxidationsreaktionen

herangezogen wird, wurde bislang nur gelegentlich berichtet: So befaßte sich Brkić /49/ mit der Oxidation von Propylen zu Acrolein an einem Eisenmolybdat-Katalysator. Ein in den Mittelpunkt der Arbeit gestellter Vergleich zwischen pulsierender und kontinuierlicher Meßtechnik weist keine wesentlichen Unterschiede in bezug auf die kinetischen Ergebnisse auf, da es sich um eine Reaktion 1. Ordnung, bezogen auf den Verbrauch von Propylen, handelt. Die Tatsache, daß die absolute Reaktionsgeschwindigkeit für den Pulsreaktor größere Werte als für den Durchflußreaktor annimmt, wird auf eine erhöhte Gittersauerstoffkonzentration oder aber auf eine Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten (Filmdiffusion) zurückgeführt.

Eine weitere Untersuchung an einem Eisenmolybdat-Katalysator von Carbucchio et al. /7/ stellt mehr mechanistische Betrachtungen in den Vordergrund. Während der Sauerstoff des Eisenmolybdat-Katalysators hauptsächlich bei Verwendung von Buten-(1) als Reaktand die unselektiv gebildeten Durchoxidationsprodukte (CO und CO_2) liefert, wird durch Dotierung des Katalysators mit Wismut fast ausschließlich Butadien als Oxidationsprodukt erhalten. Da die beiden Katalysatortypen die gleichen Gitterstrukturen ausbilden, kann die unterschiedliche Oberflächenreaktivität nicht auf die Reduzierbarkeit des Materials zurückgeführt werden, sondern die Änderung der Oberflächenreaktivität wird mit der Ausbildung einer Bi=O/Mo=O-Gruppierung begründet, wenn der Kontakt eine Dotierung mit Wismut erfährt.

Auf ähnliche Art und Weise wurde von Brkić et al. /50/ mit Hilfe der Mikropulstechnik der Einfluß von Gittersauerstoff auf die Produktverteilung der Buten-(1)-Oxidation verfolgt. Diese Autorengruppe stellte fest, daß durch den Gittersauerstoff des Katalysators (V_2O_5-Kontakt dotiert mit Wismut und Molybdän) die Reaktion nur bis zum Butadien fortgeführt wird und für den Einbau von weiteren Sauerstoffatomen in den Kohlenwasserstoff, also bis zur Bildung von MSA, ein anderes aktives Zentrum erforderlich ist, welches Sauerstoff in adsorbierter Form enthalten soll. Hierzu muß jedoch gesagt werden, daß dieser Vorschlag im Gegensatz zu

den Ergebnissen anderer Autorengruppen steht /45/51/52/.

Auch die Redoxeigenschaften des Gittersauerstoffs konnten von Brazdil et al. /53/ an verschiedenen Wismut/Molybdän-Katalysatoren, welche für die Ammoxidation aktiv sind, wiederum mit der Mikropulstechnik näher charakterisiert werden. So verarmt der Katalysator mit zunehmender Pulszahl an Sauerstoff und die Aktivität des Katalysators nimmt ab, da kein Sauerstoff nachgeliefert wird. Der Reduktionsgrad des Katalysatorgitters wird durch Bestimmung der in die Produkte eingebauten Sauerstoffatome erhalten. Für die Reoxidation stellte sich heraus, daß die Reoxidationsgeschwindigkeiten des partiell reduzierten Katalysators sich in bezug auf die Leerstellen-Sauerstoff-Konzentration in Form eines Geschwindigkeitsgesetzes 1. Ordnung verhalten, und bezogen auf den Gasphasensauerstoff eine Reaktion 0.5. Ordnung eingehen. Weiterhin sind die erhaltenen Aktivierungsenergien der Reoxidationsprozesse in starkem Maße von der Struktur und der Zusammensetzung des Katalysators abhängig, wobei eine Unterteilung in eine kleine Aktivierungsenergie für die Reoxidation der Leerstellen an der Oberfläche des Kontaktes und eine größere Aktivierungsenergie für die Leerstellen, die sich innerhalb des Bulks vom Katalysator befinden, erkennbar ist.

Durch die vorgestellte Auswahl an Literatur über Oxidationsreaktionen geht hervor, daß mit dem Mikropulsreaktor für den Mechanismus einer Reaktion aufschlußreiche Erkenntnisse gesammelt werden können. So besteht unter anderem die Möglichkeit, die Aktivität des Gittersauerstoffs eines Katalysators und seine selektive Oxidationswirkung zu bestimmen. Dadurch können natürlich direkt Erkenntnisse vertieft werden, welche Sauerstoffspezies für die selektive Oxidation von Bedeutung ist. Weiterhin sollte eine direkte Beobachtung der Abhängigkeit der Produktverteilung von dem Reduktionsgrad des Katalysators bedingt durch die successive Pulsaufgabe des Kohlenwasserstoffs möglich sein.

2.4. Schlußfolgerungen für die Problemstellung der vorliegenden Arbeit

2.4.1. Adsorption

Für die Buten-(1)-Oxidation an V_2O_5/P_2O_5-Katalysatoren liegen hauptsächlich Adsorptionswärmen verschiedener Reaktanden vor, die aufgrund von kinetischen Untersuchungen ermittelt wurden. Basierend auf Adsorptionsmessungen sind die Adsorptionswärmen der Butene an Al_2O_3 bekannt. Diese durch Adsorptionsmessungen ermittelten Adsorptionswärmen sollen mit dieser Arbeit durch weitere Bestimmung von Adsorptionswärmen verschiedener Reaktanden an einem V_2O_5/P_2O_5-Al_2O_3-Katalysatorsystem ergänzt werden, da von den Ergebnissen weiterführende Kenntnisse über den Reaktionsablauf erwartet werden. Als vorteilhaft für die notwendigen Adsorptionsmessungen wird die gaschromatographische Methode angesehen, denn Genauigkeit und Reproduzierbarkeit lassen sich mit konventionellen Adsorptionstechniken vergleichen; hervorzuheben sind Einfachheit des Versuchaufbaus und Schnelligkeit der Versuchsdurchführung. Mit der gaschromatographischen Meßmethode können allerdings nur Hinweise über die reversible Adsorption gewonnen werden.

2.4.2. Reaktion

Bezug nehmend auf die bisher vorhandenen Ergebnisse sollte durch die Pulsmethode eine Reaktionsführung realisiert werden können, die eine kontinuierliche Fahrweise nicht gestatten würde: So kann z.B. die Buten-(1)-Oxidation bei Reaktionsbedingungen unter Ausschluß von Gasphasensauerstoff durchgeführt werden, da durch die kleine nur pulsweise zugeführte Menge an Buten-(1) eine schnelle Desaktivierung des Katalysators vermieden werden kann. Somit sollte anhand der aus dem Gitterverband der aktiven Komponente V_2O_5/P_2O_5 des Katalysators ausgebauten Menge an Sauerstoff der Reduktionsgrad des Kontaktes abgeschätzt werden können, um daraus eine Aussage über den aktiven Anteil des am Katalysator gebundenen Sauerstoffs treffen zu können, der für die Oxidation zur Verfügung gestellt wird.

Mit dieser Technik sollte es also möglich sein, Rückschlüsse darüber anzustellen, ob und auf welche Art und Weise der Gittersauerstoff für die Buten-(1)-Oxidation von Bedeutung ist. Durch Vergleich mit den Ergebnissen, wo bei den Untersuchungen während der Oxidationsreaktion auch noch Gasphasensauerstoff anwesend ist, kann direkt die unterschiedliche Wirkung dieser beiden Sauerstoffarten verfolgt werden. Beeinflußt werden kann die Anwesenheit dieser unterschiedlichen Sauerstoffarten einerseits durch eine Vorbehandlung des Katalysators als auch andererseits durch eine Änderung der Reaktionsführung, indem die Zusammensetzung des Pulses variiert wird, oder aber durch Anwendung beider Einflußgrößen. Auf diese Punkte wird in Abschnitt 6.2.1. noch genauer eingegangen.

Ergänzend zu diesen Messungen erschien es sinnvoll, die Oxidationsstufe, in diesem Falle die V^{4+}-Konzentration, des Katalysators im Anfangs- und Endzustand festzulegen. Mit Hilfe ergänzender ESR-spektroskopischer Messungen, aber auch IR-spektroskopischer Untersuchungen, sollten hierfür zusätzliche Ergebnisse erhalten werden.

3. ANGEWANDTE UNTERSUCHUNGSMETHODIK UND AUSWERTEVERFAHREN

Allgemein läßt sich ein mikrokatalytisches Pulssystem in zwei verschiedene Klassen einteilen. Im einen Fall stellt die katalytische Säule gleichzeitig die Trennsäule dar, während im anderen Fall katalytische und analytische Säule voneinander getrennt sind. Ein wesentlicher Nachteil dieses Reaktionssystems ist darin zu sehen, daß die Änderung des Reaktionsdruckes und der Kontaktzeit durch den Vordruck der analytischen Säule festgelegt ist, was durch eine Trennung der beiden Trägergasströme vermieden werden kann. Die Mikropulsmethode ist für die Bestimmung von kinetischen Daten heterogen katalysierter Vorgänge ohne großen mathematischen Aufwand anwendbar, wenn es sich um eine Reaktion 1. Ordnung handelt /54/55/56/57/. Da sich über die Länge der Schüttung des Katalysators der Partialdruck der Reaktanden ändert, kann bei Reaktionen, die nach einem Geschwindigkeitsgesetz höher als 1. Ordnung verlaufen, die kinetische Auswertung so weit erschwert werden, daß Ergebnisse von Puls- und Flowtechnik stark differieren.

Vorgestellt werden in diesem Abschnitt die Untersuchungsmethodik und die damit verbundenen Auswerteverfahren sowohl für die Adsorptionsmessungen als auch für die Kohlenwasserstoffoxidation im Mikropulsreaktor. Die Adsorptionseigenschaften des Katalysators, die durch die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten und ihre Temperaturabhängigkeit charakterisiert werden, wurden nach der Momentenmethode bestimmt, während Rückschlüsse auf das Verhalten des Katalysators während der Reaktion aus der bei Pulsexperimenten entstehenden Produktverteilungen getroffen wurden.

3.1. Adsorptionswärmen

Das Meßprinzip der Momentenmethode beruht auf der Aufnahme einer chromatographischen Elutionskurve, die durch Adsorption oder Diffusion einer gasförmigen Verbindung an einem Feststoff entstehen kann. Über welche Gleichungen die einzelnen Momente mit den physikalischen Größen verbunden sind, wird im nächsten Abschnitt dargelegt.

3.1.1. Grundlagen der Momentenmethode

Für die Anwendung des sogenannten Kubin-Kucera-Modells /28/30/ sind folgende Bedingungen zu erfüllen:

- vernachlässigbare Konzentrationsgradienten zwischen fester und fluider Phase -
- isothermes Festbett -
- Gültigkeit der linearen Adsorptionsisotherme -

Für kugelförmige Katalysatorkörner lautet die Massenbilanz bezogen auf die Gasphase:

$$D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{3}{R_k} \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) N_o = \frac{\partial c}{\partial t} \qquad (1)$$

Mit N_o wird der Stoffübergang der adsorbierenden Komponente vom Gas zur äußeren Oberfläche des Feststoffes formuliert:

$$N_o = D_e \frac{\partial c}{\partial r} \quad \text{für } r = R_k \qquad (2)$$

Die Bilanzgleichung der festen Phase wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{D_e}{\beta} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) - N = \frac{\partial c}{\partial t} \qquad (3)$$

wobei N mit der Adsorption korreliert ist:

$$N = k_a \left(C - \frac{n_i}{K_a} \right) \qquad (4)$$

Hierbei stellt n_i die Oberflächenkonzentration dar. Um eine Lösung der beiden Gleichungen zu ermöglichen, werden folgende Anfangs- und Randbedingungen angenommen:

$t = 0$ und $C = c = n = 0$ für $0 \leq x \leq L$

$C = C_o(t)$ bei $x = 0$ und $t \geq 0$

Durch Transformation in den Laplace-Bereich wird bezogen auf die Zeit eine Lösung des partiellen Differentialgleichungssystems erreicht, welche nach Kubin und Kucera /28/29/30/ mit den Momenten der Elutionskurven verknüpft ist.

$$m_n = (-1)^n \lim_{s \to 0} \frac{d^n \bar{c}(s)}{ds^n} \qquad (5)$$

Das erste absolute Moment ist wie folgt vorgegeben:

$$\mu_1 = \frac{m_1}{m_o} = \frac{\int_o^\infty t \cdot c \cdot dt}{\int_o^\infty c \cdot dt} \qquad (6)$$

Durch Verbindung des 1. Momentes, gleichzusetzen mit der Retentionszeit, mit der Lösung des partiellen Differentialgleichungssystems erhält man nach Smith et al. /30/ folgenden Zusammenhang:

$$\mu_1 = \left(1 + \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \beta \left(1 + K_a \right) \right) L/u \qquad (7)$$

Die Definition der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten K_a ist im Anhang in Abschnitt 9.2. gegeben. Bei Änderung der Volumengeschwindigkeit des Trägergases u besteht also bei konstanten Temperaturbedingungen ein linearer Zusammenhang zwischen dem 1. Moment und der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten K_a, welche bei Auftragung von μ_1 gegen L/u anhand der Steigung der sich ergebenden Geraden berechnet werden kann, wobei allerdings Bett- und Kornporosität (siehe Gleichung 7) bekannt sein müssen. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß als Nullpunkt die Retentionszeit eines nicht adsorbierenden Gases gesetzt wird.

Wird außerdem noch die Temperatur für verschiedene Durchführungen variiert, so ergibt sich aufgrund des Arrhenius-Gesetzes eine Abhängigkeit der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten von der Temperatur.

$$K_a = \exp \left(\Delta S/R - \Delta H/RT \right) \qquad (8)$$

Mit dieser Gleichung kann dann bei einer Auftragung von ln K_a gegen die reziproke Temperatur aus der Steigung der Geraden die Adsorptionswärme entnommen werden. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate liefert wiederum den Zusammenhang mit der Entropie. Ein Vergleich dieser ermittelten Werte mit einer Abschätzung von Boudart et al. /58/ über den Zusammenhang zwischen Adsorptionswärme und Adsorptionsentropie kann vorgenommen werden.

Bei den Messungen ist wie in der Literatur angegeben /59/60/, außer der Berücksichtigung der Temperatur auf den Volumenstrom, eine Druckkorrektur, hervorgerufen durch den Druckunterschied zwischen Säulenanfang und Säulenausgang, für den wahren Wert der Retentionszeit notwendig:

$$\mu_1 \text{ (Kor.)} = \mu_1 \text{ (Mes.)} \cdot \frac{3\,[(p_i/p_o)^2 - 1]}{2\,[(p_i/p_o)^3 - 1]} \qquad (9)$$

3.1.2. Textur der Katalysatoren

Für die in Gleichung (1) und (7) enthaltenen Größen der Bett- und Kornporosität sind folgende Formeln verwendet worden /61/:

Bettporosität $$\alpha = \frac{\rho_F - \rho_S}{\rho_F} \qquad (10)$$

Kornporosität $$\beta = \frac{V_p \cdot \rho_F}{V_p \cdot \rho_F + 1} \qquad (11)$$

Wie den Gleichungen entnommen werden kann, sind Dichte und Porenvolumen zu bestimmen, um die Meßauswertung vornehmen zu können.

Die Dichte des Katalysators kann relativ schnell mit dem Pyknometer bestimmt werden. Um das Porenvolumen der Feststoffe zu erhalten, waren Messungen mit einem Quecksilberdruckporosimeter notwendig. Das Prinzip der Quecksilberdruckmessung erlaubt nur die Ermittlung von Meßdaten bis zu einem Porenradius von 5 nm.

Wenn als Geometrie der einzelnen Poren eine Zylinderform angenommen wird, erhält man für den Zusammenhang von Druck und Porenradius die Gleichung /62/:

$$\Delta p = \frac{2\,\sigma \cdot \cos W}{r_p} \qquad (12)$$

Als bekannte Werte dieser Gleichung wird der Oberflächenspannung von Quecksilber 480 dyn/cm (T=293 K) und dem Kontaktwinkel W zwischen Quecksilber und Feststoff 140° zugeordnet, so daß der Porenradius für den dazugehörigen Druck jeweils berechnet werden kann. Da sich das Porenvolumen (V_p) aus dem Quecksilberverbrauch für einen bestimmten Porenradienbereich ($\bar{r}_p$) ergibt, berechnet sich die Oberfläche nach:

$$O_p = \frac{2\,V_p}{\bar{r}_p} \qquad (13)$$

Zur weiteren Charakterisierung der Katalysatoren ist die Oberfläche nach der vereinfachten Einpunktmethode von Haul und Dümbgen vermessen worden /63/64/. Diese Durchführung gestattet eine wesentliche verkürzte Meßdauer sowie einen vereinfachten Meßaufbau gegenüber der üblichen BET-Adsorptionsmethode. Es muß in der BET-Gleichung die Bedingung erfüllt sein, daß die Konstante C groß im Vergleich zu 1 sein muß, um diese Methode anwenden zu können.

$$C \gg 1$$

$$\frac{\dot{Y}}{n_a\,(1 - X)} = \frac{\dot{Y}}{n_m} \qquad (14)$$

Um Abweichungen von der normalen BET-Methode in der Größenordnung von 5 bis 10% zu erhalten, sollte der sich einstellende Gleichgewichtpartialdruck möglichst in der Nähe von 0.25 bar liegen.

3.2. Untersuchungen zum Reaktionsablauf im Mikropulsreaktor

Bei heterogen katalysierten Vorgängen laufen die entscheidenden Reaktionsschritte an der Oberfläche der Katalysatoren ab. Zur Klärung dieser Oberflächenprozesse werden meistens Reaktionsmechanismen herangezogen, die mit den entstehenden Produktverteilungen begründet werden können. In diesem Falle bietet sich zur Untersuchung ein Mikropulsreaktor an, der prinzipiell aus Aufgabesystem, Reaktor und analytischer Säule besteht /65/.

Häufig kann mit einem mikrokatalytischem Pulssystem der Mechanismus der Reaktion dadurch näher beschrieben werden, indem durch Aufgabe verschiedener Ausgangsverbindungen bzw. bestimmter Zwischenprodukte Zusammenhänge des Reaktionsablaufes klarer ersichtlich werden /66/. Um die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation erfassen zu können, ist vor allen Dingen der Funktion des Sauerstoffs Beachtung zu schenken. Um den Einfluß des Sauerstoffs auf die Produktverteilung besser verfolgen zu können, kann durch Ausschluß von Gasphasensauerstoff im Reaktionssystem überprüft werden, welche Produktbildung allein mit dem Gittersauerstoff möglich ist und inwieweit die Verarmung an Sauerstoff das Produktspektrum beeinflußt.

Die direkte Wirkung auf das Produktspektrum läßt sich über längere Zeit verfolgen, wenn gleichzeitig Kohlenwasserstoff und Sauerstoff (Puls: Buten und Luft) über den Kontakt geleitet werden. Noch weiter eingegrenzt werden kann die Rolle des Sauerstoffs, indem ständig Luft über den Katalysator geleitet wird und nur Kohlenwasserstoffpulse aufgegeben werden. Es sollte somit aufgrund der entstehenden unterschiedlichen Produktverteilungen möglich sein, Rückschlüsse auf ablaufende Reaktionsmechanismen ziehen zu können.

4. MESSAUFBAU UND EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Die experimentelle Aufgabenstellung kann in zwei Problemgebiete unterteilt werden. So sind für die gaschromatographische Methode zur Bestimmung der Adsorptionskonstanten und für die reaktionsbezogenen Untersuchungen verschiedene instrumentelle Anordnungen erstellt worden. Im folgenden Abschnitt werden der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung für die beiden Fälle ausführlich beschrieben.

4.1. Adsorption

Mit dem experimentellem Aufbau sollte eine schnelle und reproduzierbare Ermittlung von Adsorptionsgleichgewichtskonstanten ermöglicht werden. Hierbei mußte folgenden Aspekten Beachtung geschenkt werden. Realisiert werden sollte die Aufgabe von Adsorbaten, die bei Raumtemperatur in gasförmigem, flüssigem oder festem Aggregatzustand vorliegen können, in das Reaktionssystem. Weiterhin mußte die Voraussetzung für eine isotherme Reaktionszone geschaffen werden. Außerdem erschien eine sofortige Auswertung der aufgenommenen Elutionskurven vorteilhaft zu sein.

4.1.1. Versuchsaufbau

Das gaschromatographische Mikropulssystem bestand aus Pulsaufgabesystem, der Feststoffschüttung (R) und dem Detektor für die Messung der Aufgabe- und Elutionspeaks. Als Pulsaufgabesystem konnte wie aus Abbildung 1 ersichtlich ist wahlweise je nach Aggregatzustand des aufzugebenden Adsorbenten entweder ein Injektorblock oder aber eine beheizbare Gasschleife (SV) verwendet werden. Im Falle der Dosierung über eine Gasschleife war dieser zur genauen Einstellung eines bestimmten Partialdruckes des Reaktanden ein Gassättiger vorgeschaltet, wobei mit dem Regelventil V_2 der Volumenstrom geregelt und die Temperatur mit dem Thermoelement TRI 1 eingestellt wurde.

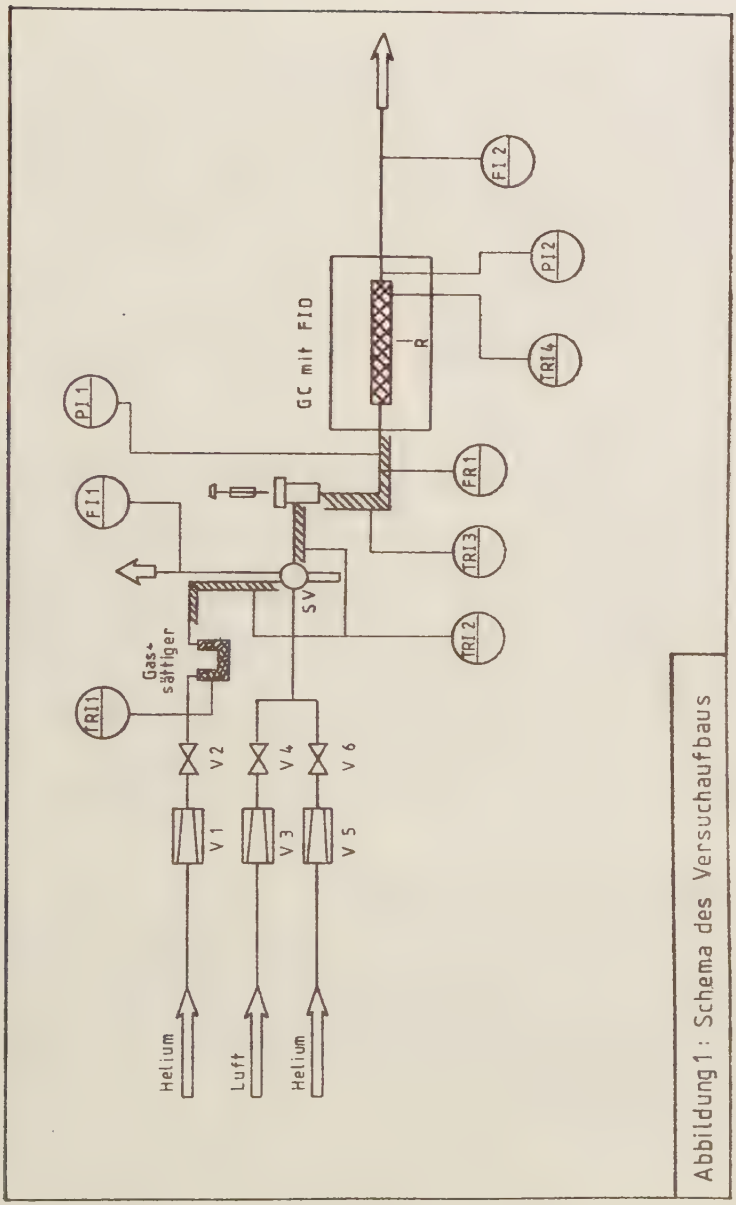


Abbildung 1: Schema des Versuchaufbaus

Ein Stahlrohr von 135 mm Länge und einem äußeren Durchmesser von 1/8 Zoll stellte den Behälter für die Katalysatorschüttung dar. Der Behälter (R) war zwischen Pulsaufgabesystem und Detektor im Ofen eines Gaschromatographen (Firma: Perkin-Elmer/Modell: Sigma 4) untergebracht, um eine isotherme Temperaturführung zu gewährleisten. Belastbar war das Reaktionssystem bis zu Volumengeschwindigkeiten von 90 ml/min, wobei mit Oxisorb vorgereinigter Stickstoff als Trägergas diente. Mit Hilfe eines Thermoelements TRI 4 (Ni/ Cr-Ni) konnte die genaue Temperatureinstellung auf ±0.5 K geregelt werden. Der Volumenstrom wurde auf ± 2% mit dem Feinregulierventil FR 1 eingestellt und mit dem Blasenströmungsmesser FI 2 überprüft. Eine grobe Regelung der Volumenströme von Luft - für den Vorbehandlungsvorgang - und Helium erfolgte über die Regelventile V4 und V6. Durch vor und hinter der Katalysatorschüttung angebrachte Manometer (PI 1 und PI 2) konnten Druckunterschiede festgestellt werden.

Die entstehenden Elutionskurven wurden mit einem FID-Detektor aufgenommen, der sowohl mit einem Millivoltschreiber (zur visuellen Überprüfung) als auch mit einem Prozeßrechner (Firma: Dietz) zur Datenerfassung und -verarbeitung gekoppelt war. Durch ein geeignetes Rechenprogramm wurden die Werte des Meßergebnisses aufbereitet und nach der Simpson-Regel das nullte und erste Moment der Elutionskurven ermittelt. Diese Anordnung bietet zum einen den Vorteil einer schnellen Auswertung anfallender Daten, wodurch auf der anderen Seite auftretende Fehler sofort identifiziert werden können.

4.1.2. Vorbehandlung der Katalysatoren

Drei verschiedene Adsorbentien wurden zur Untersuchung der Adsorptionseigenschaften verwendet: es handelte sich um einen technischen Katalysator, einen selbst hergestellten Katalysator und um reines Aluminiumoxid; die Zusammensetzung der Katalysatoren ist im Anhang aufgelistet (Tabelle A2 und A3).

Der selbst hergestellte Katalysator mit einem P/V-Verhältnis von 1.6 wurde nach den Angaben des Patentes von R. O. Kerr (siehe Abschnitt 2.1.2.) hergestellt. Ausgehend von einer Vanadinpentoxidmenge von 8.2 g, die mit 14.5 g Oxalsäure bis zum Auftreten einer tiefblauen Färbung erwärmt worden ist, erfolgte die Zugabe von 12.4 g einer 85%-igen Lösung von Phosphorsäure. Nachdem diese Lösung 10 h am Rückfluß erhitzt worden ist, wurden 20 ml Katalysatorlösung (d.h. entsprechend 1.65 g V_2O_5 und P_2O_5) mit 3.3 g Al_2O_3 versetzt und die Aufschlämmung auf dem Wasserbad bei 323 K unter Rühren eingedampft. Danach wurde der Katalysator nach einem Trocknungsvorgang bei 403 K (24 h) noch einem Kalzinierungsvorgang bei 573 K (48 h) unterzogen.

Vor den einzelnen Adsorptionsuntersuchungen wurde das jeweilige Adsorbens mit Luft vorbehandelt. Der Zweck dieser Vorbehandlung war vor allen Dingen, durch Überleiten von synthetischer Luft (4 h) bei einer Temperatur von 673 K den Katalysator zu reinigen, wodurch gleiche Ausgangsbedingungen für die verschiedenen Adsorbenten geschaffen wurde. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde so lange Adsorbat über den Kontakt gegeben bis eine konstante Pulshöhe der Elutionskurve erhalten wurde. Erst an diese Vorbehandlung schloß sich der eigentliche Meßvorgang, so daß die irreversible Adsorption nicht berücksichtigt wurde.

4.1.3. Experimentelle Durchführung

Bei der Durchführung der Messungen wurde eine bestimmte Durchflußgeschwindigkeit des Trägergases zwischen 25-90 ml/min eingestellt und dann ein Puls aufgegeben. Um die Streuung der erhaltenen Retentionszeit zu ermitteln, wurden bei gleichen Bedingungen mehrere Pulse über den Kontakt geleitet. Durch Variation der Durchflußgeschwindigkeit konnte somit aufgrund der erhaltenen Retentionszeiten (Gl.7) die Adsorptionsgleichgewichtskonstante K_a für eine bestimmte Temperatur erhalten werden. Bei allen Untersuchungen ist der Adsorbent mit einer Gasspritze (Menge kleiner 1µl) in gasförmi-

gem Zustand in den Trägergasstrom gepulst worden, nur im Falle von MSA wurde ein Gasdosierventil benutzt. Diese Prozedur wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um die Adsorptionswärme zu ermitteln. Begrenzt wurden diese Messungen durch die Wahl des möglichen Temperaturbereiches: bei zu niedrigen Temperaturen besaß der Elutionspeak ein sehr großes Tailing, während bei zu hohen Temperaturen die 1. Momente der Eingangspulse und Antwortkurven im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht mehr zu unterscheiden waren. Darüberhinaus mußte bei Temperaturen über 400 K mit reaktiven Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Kohlenwasserstoff gerechnet werden.

Zur Abschätzung, ob in dem gemessenen Bereich die Annahme der linearen Adsorptionsisothermen Gültigkeit besitzt, wurde für Buten-(1) als Adsorptiv die Abhängigkeit zwischen aufgepulster Menge (Peakhöhe in mV) und Retentionszeit überprüft. Abbildung A1 (im Anhang/ Abschnitt 9.6) läßt deutlich erkennen, daß ein solcher Zusammenhang zwischen verschieden großen Buten-Eingangskonzentrationen und dem ersten Moment nicht gegeben ist, und somit die Gültigkeit der linearen Isotherme für diesen Konzentrationsbereich erfüllt ist. Alle anderen Untersuchungen wurden im gleichen Konzentrationsbereich durchgeführt, nachdem auch hier vor der Durchführung der eigentlichen Messung die Gültigkeit der Annahme einer linearen Isotherme nachgeprüft wurde.

Um ein konstantes Verhalten des Katalysators bei den Adsorptionsuntersuchungen zu gewährleisten, wurde die Adsorption von Furan als "Standard" gewählt. D.h. zwischen den Messungen mit den unterschiedlichen Adsorbaten wurde durch eine zwischengeschaltete Versuchsreihe mit Furan überprüft, ob sich noch die gleichen Adsorptionswerte ergeben. Die erhaltenen Abweichungen liegen in einem Fehlerbereich von 5%.

Weiterhin ist der Berechnung des ersten Momentes der Totzeit einige Bedeutung zuzuordnen. Verbunden ist mit dem Begriff der Totzeit in diesem Falle der Zeitraum, der für die zwischen Säulenanfang und Säulenende zurückgelegte Strecke von einem Inertgas benötigt wurde. Das erste Moment läßt sich wie folgt berechnen:

$$\mu_1(\text{inert}) = (1 + \frac{1-\alpha}{\alpha}\beta)\ L/u \qquad (15)$$

Für die Ermittlung der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten ist das erste Moment also insgesamt zu korrigieren:

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1\ (\text{inert})$$

Ein Vergleich der experimentell ermittelten Totzeit mit der theoretisch berechneten Totzeit ist in Tabelle A1 im Anhang zusammengestellt, aus der eine gute Übereinstimmung zu entnehmen ist. Die experimentelle Totzeit ist mit einem WLD-Detektor und Stickstoff als Tracergas erhalten worden, während Aluminiumoxid als Adsorbens diente.

4.1.4. Charakterisierung der Katalysatoren

Alle Adsorbenten wurden gemahlen und gesiebt, wobei für die Adsorptionsuntersuchungen nur jeweils eine Siebfraktion ausgesucht wurde. Für die weitere Charakterisierung der Adsorbenten wurde ein Teil der gleichen Siebfraktion ausgewählt. Neben oberflächenspezifischen Untersuchungsmethoden gehörte hierzu die Dichtebestimmung mit dem Pyknometer. Als Flüssigkeit wurde im Falle des technischen Katalysators Wasser verwendet, während bei dem selbst hergestellten Katalysator und Aluminiumoxid Dodekan zum Auffüllen des Pyknometers zur Anwendung kam, da sich letztere als teilweise wasserlöslich erwiesen.

Für die Bestimmung der Porenvolumina der Adsorbenten wurde ein Quecksilber-Druckporosimeter der Firma Carlo-Erba (Modell 1520) benutzt, das eine Erfassung der Porenradien größer 5nm ermöglichte. Nach Entgasen der Katalysatorprobe wurde das Probengefäß unter Atmosphärendruck mit Quecksilber aufgefüllt. Über einen Rechner (Firma: Dietz) erfolgte die Aufnahme und Auswertung der Meßdaten, die sich aus der Änderung der Höhe des Quecksilberspiegels in Abhängigkeit vom Druck errechnen lassen.

Die Oberflächenbestimmung nach der Einpunktmethode von Haul und Dümbgen wurde mit einem Gerät der Firma Ströhlein und Co. durchgeführt. Nach Reinigung der Probengefäße erfolgte die Füllung mit einer abgewogenen Menge an Adsorbens. Weiterhin wurden die Proben zwölf Stunden lang bei einer Temperatur von 473 K mit Stickstoff gespült, ehe mit dem Meßvorgang angefangen wurde. Der Meßvorgang beruht auf einem Abkühlen von Proben- und Vergleichsgefäß auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Der durch die Adsorption von flüssigem Stickstoff an der Probe hervorgerufene Druckunterschied, welcher mit der Oberfläche und der Probenmenge verbunden ist, konnte an einem Differentialmanometer abgelesen werden.

4.1.5. Fehlerbetrachtung

Durch Meßungenauigkeit bei der Feststoffdichte, Schüttdichte und dem Porenvolumen ergeben sich nach dem Fehlerzusammensetzungsgesetz aus den Einzelfehlern für die Bettporosität ein Fehler von ± 4% und für die Kornporosität ein solcher von ± 6%. Außerdem muß bei der Fehlerbetrachtung für die Adsorptionsgleichgewichtskonstante noch der Einfluß durch die Volumengeschwindigkeit (± 2%) sowie die Temperatur berücksichtigt werden. Aufgrund dieser zu veranschlagenden Fehler erhält man nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz für die angegebenen Adsorptionsgleichgewichtskonstanten einen Fehler von ± 8%.

4.2. Reaktion im Mikropulsreaktor

Der Versuchsaufbau sollte die Messung der Produktverteilung nach jedem aufgegebenen Puls bzw. in Einzelfällen auch bei stationärer Reaktionsführung gestatten. Notwendig hierfür waren neben einer Veränderung der Art des Trägergases (He oder Luft) eine möglichst vollständige Erfassung der anfallenden Produkte sowie eine Vermeidung von Wandreaktionen während der Reaktion, um aussagefähige Ergebnisse zu erhalten. Die Aufgabe von Pulsen unterschiedlicher Zusammensetzung sollte ferner möglich sein.

4.2.1. Versuchsaufbau

Wie dem in Abbildung 2 schematisch dargestelltem Versuchsaufbau zu entnehmen ist, kann die Versuchsanlage in vier Hauptbestandteile eingeteilt werden:

- Gasversorgung -
- Reaktandenaufgabe -
- Reaktorsystem -
- Analytik -

Die Anlage wurde für Drücke bis 5 bar und Temperaturen bis 873 K ausgelegt. Zur Vermeidung kleinster Spuren von Sauerstoff wurde das verwendete Helium durch Oxisorb geleitet. Durch wahlweises Öffnen und Schließen der Ventile V_4 und V_6 konnte alternativ Luft oder Helium das Reaktionssystem durchströmen, wobei allerdings immer gewährleistet worden ist, daß ein He-Strom durch die zwei analytischen Trennsäulen geleitet wurde. Der Luftstrom diente meist zur Reoxidation des Katalysators, er wurde aber auch für einige Oxidationsmessungen benötigt. Die einzelnen Volumenströme konnten über Feinreduzierventile eingestellt und anhand von einem Seifenblasenströmungsrohr auf ± 2% genau gemessen werden.

Mit einem Gasdosierventil (Gasschleife: 2ml) oder aber mit einer Gasspritze konnten die Reaktandenpulse in den Reaktor eingebracht werden, wobei die Größe des Eingangssignals durch einen WLD-Detektor bestimmt werden konnte. Bei Aufgabe der Pulse mit der Gasspritze - nur im Falle von Furan eingesetzt - wurde der Reaktand unverdünnt aufgegeben. Dagegen wurden mit dem Gasdosierventil Pulse in den Trägergasstrom gegeben, die sich aus Helium und Buten-(1)- bzw. Luft und Buten-(1)-Mischungen zusammensetzten. Zur reproduzierbaren Herstellung der Mischungen (Buten-(1)-Gehalt: 0.3 Vol%) wurde ein Gasgemischgerät der Firma Setaram benutzt.

Der in der Abbildung 3 gezeigte Reaktor bestand aus einem Eisenkern von 150 mm Länge, in den eine Bohrung von 3 mm eingebracht worden ist. An den Enden wurde der Reaktor mit 1/8 Zoll Schraubverbindungen versehen. Um eine isotherme Temperaturführung zu erreichen,

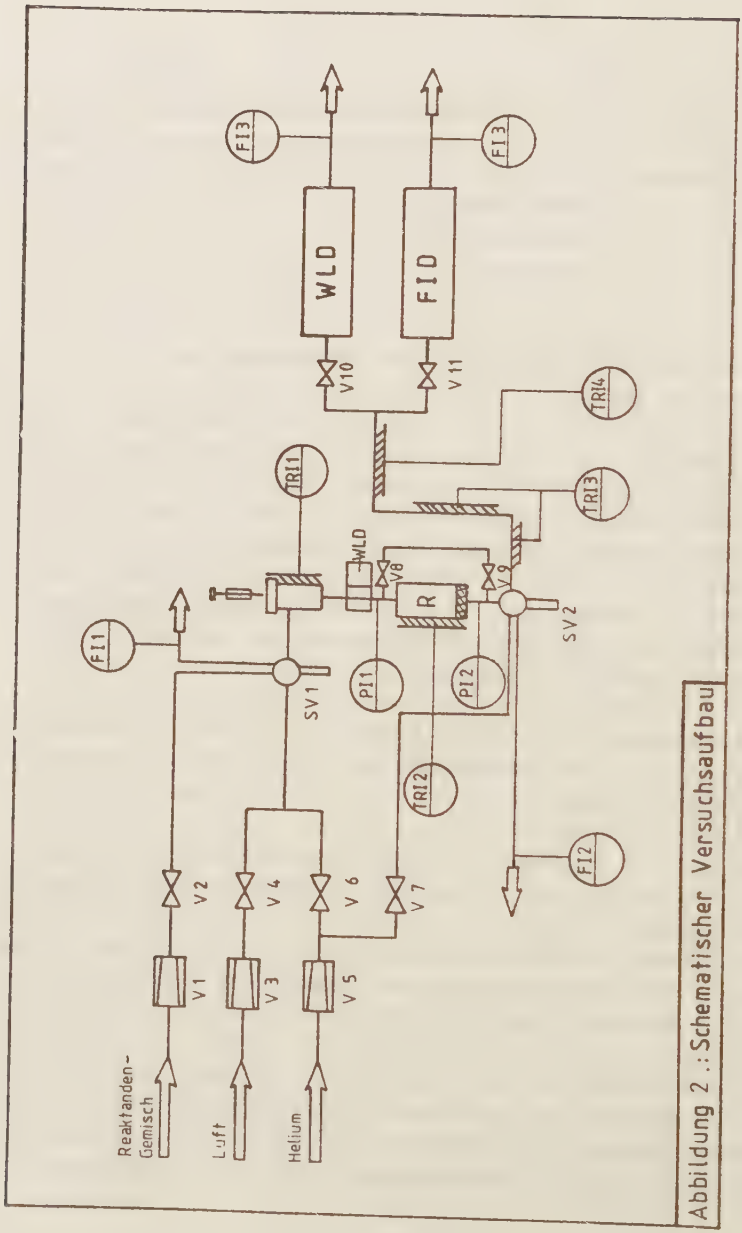


Abbildung 2.: Schematischer Versuchsaufbau

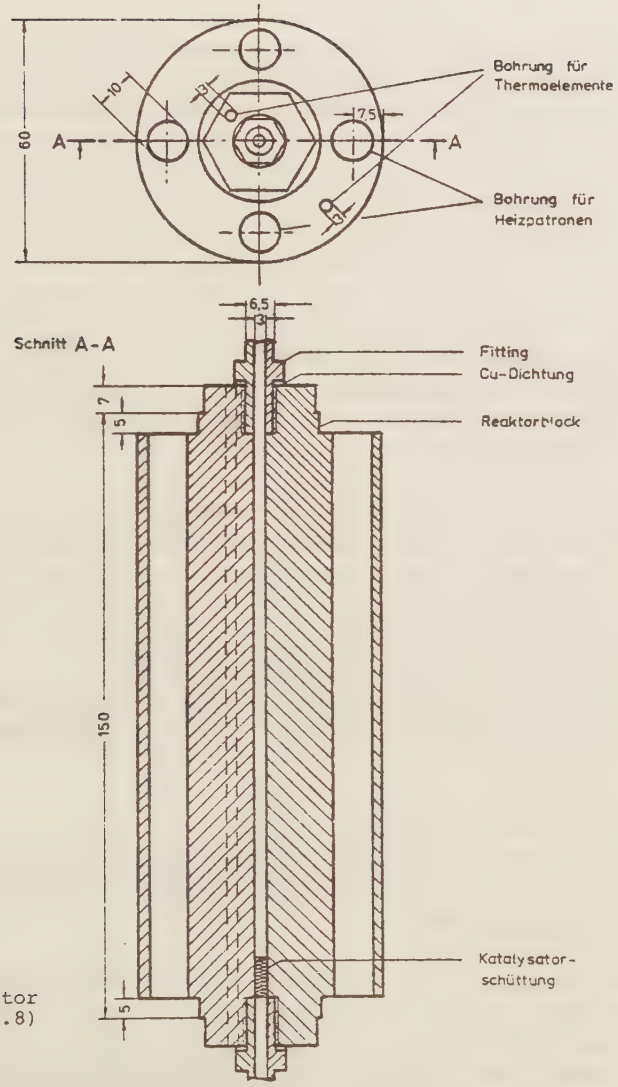


Abbildung 3: Reaktor (1:0.8)

waren vier Heizpatronen um diese Bohrung angeordnet. Die Temperaturführung wurde durch ein Thermoelement (Ni/Cr-Ni) im äußeren Mantel gesteuert, während zum Zwecke der Temperaturmessung ein zweites Thermoelement so nahe wie möglich an der Bohrung angebracht worden ist. Um Wandreaktionen zu vermeiden, wurde der Katalysator 12 mm vor dem Reaktorausgang (Schütthöhe des Katalysators: 10 mm) untergebracht. Alle vom Reaktor zur Analytik führenden Rohrleitungen wurden zur Vermeidung der vorzeitigen Kondensation von Reaktanden und Produkten beheizt. Um eine Überprüfung der Eingangskonzentration von Reaktanden vornehmen zu können, wurde außerdem eine Leitung verlegt, durch welche der direkte Kontakt des aufgegebenen Pulses mit dem Katalysator vermieden werden konnte. Der Druck im Reaktorsystem war vom Analysensystem abhängig, und konnte vor und nach dem Reaktor abgelesen werden (Druckunterschied: 0.05 bar).

Dem Reaktor folgte ein zweites Sechs-Wege-Ventil, das so geschaltet werden konnte, daß der Reaktor entweder die Probenschleife darstellte oder aber in der anderen Schalterstellung nicht mit der Analytik in Verbindung stand. Diese Anordnung war notwendig, da die Verwendung von Luft als Trägergas zu irreparabelen Beschädigungen der gaschromatographischen Trennsäulen geführt hätte. Der Volumenstrom für das analytische System ließ sich durch Feinregulierventile regeln und aufgrund von Messungen mit einem Seifenblasenströmungsrohr ablesen.

4.2.2. Experimentelle Durchführung

Leerraumversuche

Um zu überprüfen, ob homogene Gasphasenreaktionen stattfinden, wurden bei verschiedenen Temperaturen Pulse von Buten-(1)/Helium bzw. Pulse bestehend aus Buten-(1)/Luft in den leeren Reaktor aufgegeben. Das Ergebnis ist der Tabelle 2 zu entnehmen, in der die prozentualen Abweichungen der Massenbilanz aufgeführt (Durchschnitt von 5 Versuchen) sind. Bis zu einer Temperatur von 723 K liegen die Abweichungen bei Aufgabe von Buten-(1)/Helium-Pulsen innerhalb der Fehlergrenzen von 5%. Und auch bei Pulsen von Buten-(1)/Luft wurde bei 723 K nur geringfügig (etwa um 1%)

Tabelle 2: Leerraumversuche

Temperatur/K	Buten-(1)/Helium	Buten-(1)/Luft
673	1%	2%
698	1%	4%
723	2%	6%

dieser Wert überschritten. Anhand dieses Experimentes kann also die Aussage getroffen werden, daß Gasphasenreaktionen nur in einem vernachlässigbarem Maße stattfinden.

Vorbehandlung des Katalysators

Der verwendete technische Katalysator wurde vor jedem Versuch mit Luft (24 h bei T=723K) behandelt, um einen vergleichbaren Anfangsoxidationszustand einzustellen. Anschließend wurde mit Helium 12 Stunden lang gespült, um gasförmigen und reversibel adsorbierten molekularen Sauerstoff aus dem System zu entfernen. Der so vorbehandelte Katalysator wird im folgenden als "Standardkatalysator" bezeichnet.

Wenn die Behandlung mit Helium weggelassen wurde, wird vom "oxidierten" Katalysator gesprochen, der noch reversibel adsorbierten molekularen Sauerstoff enthalten kann.

Reaktionsdurchführung

Alle Pulsversuche - d.h. Versuchsreihe 1 bis 7 (siehe Abschnitt 6.2.1.) - wurde nach folgendem Schema durchgeführt:

Mit Hilfe der 2ml-Gasschleife SV 1 wurden die Pulse Buten-(1)/Helium- oder Buten-(1)/Luft-Gemische in Zeitabständen von etwa zwanzig Minuten, die durch die Analysenzeit festgelegt wurden, auf den Kontakt aufgegeben. Anhand der sich ergebenden Produktverteilungen, die mit der Gasprobenschleife SV 2 aufgefangen wurden, konnte der Umsatz - als Maß für die Aktivität des Kontaktes - sowie die Selektivität und Ausbeute erhalten werden. Die Definitionen für die verschiedenen Größen werden im Anhang (Abschnitt 9.1.) gegeben. Bestimmt wurden die Produktverteilungen innerhalb des Temperaturbereiches von 623 bis 723 K. Zuerst wurde bei der niedrigsten Temperatur (623 K), dann jeweils bei einer um 25^{o} höheren Temperatur fortlaufend bis zu 723 K gemessen.

Bei der stationären Reaktionsführung (Versuchsreihe 8) wurde kontinuierlich Buten/Luft über den Katalysator geleitet und mit der Gasprobenschleife Analysen entnommen. Genaue Reaktionsbedingungen sind in Abschnitt 6.2.1. aufgeführt.

4.2.3. Verwendete Analytik

Mit der erstellten gaschromatographischen Analytik sollten sowohl C_4-Kohlenwasserstoffe und entstandene sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe als auch CO und CO_2 bestimmt werden. Erschwert wurde die Analyse dadurch, daß nur jeweils ein Puls für das gesamte Produktspektrum zur Verfügung stand. Die Produktverteilung wurde auf zwei Säulen analysiert, die in zwei verschiedenen GC-Geräten untergebracht waren:
Für die quantitative Auftrennung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid wurde ein Gaschromatograph versehen mit einem WLD-Detektor (Firma: Varian/Modell:1420) mit einer Carbosieve-S-Säule verwendet, mit der sich außerdem Sauerstoff, Stickstoff und Wasser bestimmen ließen. C_4-Kohlenwasserstoffe sowie die sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffderivate wurden mit einem Gaschromatograph (Firma: Varian/Modell: 2740), der einen FID-Detektor besaß, erfaßt, wobei die einzelnen Komponenten durch eine Diethylhexylsebacinat-Säule voneinander getrennt wurden.

Genaue Analysenbedingungen der einzelnen GC-Geräte sind in Tabelle A4 im Anhang aufgeführt.

4.2.3.1. Eichung

Um die entstehenden Produkte quantitativ zu erfassen, wurde eine Eichung der wichtigsten Reaktanden bzw. Produkte vorgenommen. Zunächst soll auf die sogenannten direkten Eichungen für CO, CO_2 und Buten-(1) eingegangen werden. Die absolute Eichung wurde in der Weise durchgeführt, daß verschiedene Gemische dieser drei Komponenten in Helium mit dem bereits erwähnten Mischgerät hergestellt und anschließend quantitativ analysiert wurden. Die Analysen für die Eichungen wurden unter den gleichen Bedingungen wie die vollständigen Analysen unter Reaktionsbedingungen durchgeführt (siehe Tabelle A4 im Anhang).
Es wurde über die folgenden Bereiche geeicht:

CO : $1.3 \cdot 10^{-7}$ bis $5.2 \cdot 10^{-7}$ Mol
CO_2: $1.2 \cdot 10^{-7}$ bis $4.8 \cdot 10^{-7}$ Mol
Buten-(1): $4.8 \cdot 10^{-8}$ bis $2.5 \cdot 10^{-7}$ Mol

Der Zusammenhang zwischen den zu analysierenden Molmengen Y und den Integratoreinheiten x konnte wie folgt dargestellt werden:

CO $Y = 6.27 \cdot 10^{-12} x + 3.32 \cdot 10^{-9}$
CO_2: $y = 5.16 \cdot 10^{-12} x + 1.08 \cdot 10^{-9}$
Buten-(1): $Y = 9.90 \cdot 10^{-14} x + 2.01 \cdot 10^{-9}$

Die erhaltenen Eichgeraden sind im einzelnen im Anhang (Abb.A2/A3) mit den Ergebnissen der Eichungen (Tabelle A5) aufgeführt. Eine Überprüfung mit käuflichem Eichgemisch (Tabelle A6) ergab Abweichungen, die sich innerhalb der angeführten Fehlergrenzen bewegten (5%).

Eine weitere Möglichkeit, um das Ergebnis der Eichung von CO und CO_2 zu überprüfen, besteht darin, in der Literatur genannte Werte für die Eichfaktoren zum Vergleich heranzuziehen. Laut Kaiser /67/

soll das relative Verhältnis der Eichfaktoren von CO_2 zu CO 1.35 betragen. Bei der Eichung ergibt sich ein Faktor von 1.30, was einer Abweichung von 4% entspricht und sich damit innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen befindet. Zur Berechnung von O_2,N_2 oder H_2O im Bedarfsfalle wurde daher auf die in der Literatur angegebenen relativen Eichfaktoren zurückgegriffen.

Für die Bestimmung der Komponenten, die mit Hilfe des FID's bestimmt worden sind, wurde die Eichung mit Buten-(1) als Referenzsubstanz herangezogen und der Eichfaktor von Buten-(1) in Relation zu den anderen Komponenten gleich 1 gesetzt. Um die relativen Eichfaktoren für die anderen Komponenten zu erhalten, wurde auf Werte von Müller und Baerns /68/ bezogen.

Die Zulässigkeit dieser Verfahrensweise wurde mit MSA überprüft. In diesem Falle wurden genau abgewogene Mengen von MSA in Aceton gelöst, und eine bestimmte Menge an Propionsäure (100 µl) als Standardsubstanz hinzugefügt. Diese Lösungen wurden mit verschiedenen Mengen an MSA auf die DES-Säule aufgegeben. Als Eichfaktor - bezogen auf Propionsäure - ergibt sich für MSA ein Wert von 1.2, der in guter Übereinstimmung sowohl mit theoretischen /67/ als auch praktischen Literaturdaten /69/ steht. Aufgrund dieser Tatsache konnte gefolgert werden, daß die erhaltenen Korrekturfaktoren verwendet werden können.

Im Falle der direkten Bestimmung wurden die absoluten Werte dieser Eichfaktoren geändert (relative Verhältnisse bleiben gleich), weil nicht auf Propionsäure als Standardsubstanz, sondern auf Buten-(1) als Referenzsubstanz bezogen worden ist (Tab. A7).

4.2.3.2. Durchführung der Analysen

Nach Aufgabe jeden Pulses wurden zuerst die Produkte auf dem FID bis zum Crotonaldehyd bestimmt, und danach wurde der Integrator zur Meßaufnahme auf den WLD-Gaschromatographen umgeschaltet, wo

sich die zu bestimmenden Produkte auf der Carbosieve-S-Säule gesammelt hatten. Durch ein T-Programm, das vier Minuten nach Pulsaufgabe gestartet wurde, konnten die Produkte getrennt und vom WLD-Detektor angezeigt werden. Nach Beendigung der Analyse wurde wieder auf den FID-Detektor umgeschaltet, um noch MSA zu analysieren.

Anteile an Essigsäure, Propionsäure und Acrylsäure mußten in einem parallelen Versuch bestimmt werden. Dies ist insoweit zulässig, da bei allen Experimenten nur sehr geringe Ausbeuten an Säuren erhalten wurden.

Der Übersichtlichkeit halber ist das Verfahren in einem Blockdiagramm dargestellt (vergl. Abbildung 4).

4.2.4. Fehlerbetrachtung

Als hauptsächlich auftretende Fehler sind die Temperaturmessung, die Volumenstrommessung und die Genauigkeit des Analysensystems zu beachten.

Den geringsten Schwankungen vom Sollwert sind die Messungen der Temperatur unterworfen, wobei Abweichungen von $\pm 1^{\circ}C$ nicht überschritten werden. Mit einem nur wenig größeren Fehler von ±2% kann die Volumenstromregelung veranschlagt werden.

Der Hauptfehler für die berechneten Umsätze und Selektivitäten ist in der gaschromatographischen Bestimmung der verschiedenen Komponenten zu sehen (Tabelle A5), der für die einzelnen Produkte in den meisten Fällen nicht größer als ±3% ist. Wenn allerdings sehr kleine Konzentrationen betrachtet werden, kann dieser Wert erheblich überschritten werden. So beträgt der absolute Fehler von CO und CO_2 4 bis 6%, kann aber bei geringen Konzentrationen auch 10% erreichen. Für die Bestimmung von Buten-(1) ergibt sich eine ähnliche Meßunge-

Abbildung 4: Blockschema des Analysenweges

W L D	F I D	Zeit/s
P u l s a u f g a b e		0
Beide GC-Geräte in Ausgangsstellung		
T=308 K	T=393 K	
A n a l y s e n a n f a n g		65
	C_4-Kohlenwasserstoffe	41
	Furan	61
	i-Butyraldehyd	/
	Methacrolein	89
	Crotonaldehyd	155
Start des T-Programms und Umstellen des Integrators		175
Sauerstoff		210
Stickstoff		232
Kohlenmonoxid		340
Wasser		676
Kohlendioxid		737
Abkühlen des WLD-Gerätes und Umstellen des Integrators		750
	Maleinsäureanhydrid	1000
Erneute Pulsaufgabe für die nächste Analyse		

nauigkeit. Damit erhält man näherungsweise nach der Gleichung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes /70/

$$s = \sqrt{(\frac{\partial h}{\partial x})^2 \, s_x^2 + (\frac{\partial h}{\partial y})^2 \, s_y^2 + \ldots\ldots}$$

für die berechneten Umsätze eine maximale Abweichung von 10%, während die Selektivität mit einer Standardabweichung von höchstens 14% behaftet sein kann.

5. ADSORPTION VERSCHIEDENER KOHLENWASSERSTOFFE AN UNTERSCHIEDLICHEN KATALYSATOREN

Mit Hilfe der Adsorptionsuntersuchungen sollten Aussagen über die Bindungsstärke zwischen verschiedenen Reaktanden und dem Katalysator getroffen werden, die durch die Adsorptionswärme quantifiziert wurde. Über die adsorbierte Menge an Adsorbat auf dem jeweiligem Adsorbens informieren die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten zwischen gasförmiger und fester Phase.

5.1. Experimentelle Ergebnisse

Im folgenden werden die erhaltenen Adsorptionsgleichgewichtskonstanten und die aus diesen ermittelten Adsorptionswärmen und Adsorptionsentropien dargestellt. Die zu den einzelnen Versuchsreihen gehörenden Bedingungen sind im einzelnen im Anhang (Abschnitt 9.5./Tabelle A9-A11) aufgeführt. Als Adsorbate wurden die folgenden Verbindungen eingesetzt:

Buten-(1)/ cis-Buten-(2)/ trans-Buten-(2)/ Butadien/ Furan/ MSA

Einführend werden jedoch zunächst die physikalischen Eigenschaften der Kontakte, die außerdem für die exakte Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten eine wichtige Bedeutung einnehmen, näher erläutert.

5.1.1. Physikalische Eigenschaften der Adsorbenten

Ursprünglich war nur die Untersuchung der Sorptionseigenschaften eines technischen V_2O_5/P_2O_5-Katalysators beabsichtigt. Da sich dieser aber wegen seiner kleinen Oberfläche nur in beschränktem Maße für die Untersuchung eignete, wurde ein V_2O_5/P_2O_5-Katalysator mit Aluminiumoxid als Trägermaterial nach der Vorschrift von R. O. Kerr /12/, die schon in Abschnitt 4.1.2. beschrieben ist, selbst hergestellt. Inwieweit das Trägermaterial selbst Adsorptionseigenschaften besitzt, wurde durch Verwendung von Al_2O_3 als Adsorbens überprüft. Wichtige physikalische Daten dieser drei Ad-

sorbenten sind in Tabelle 3 aufgelistet. Die verschiedenen Adsorbenten unterscheiden sich nicht wesentlich in bezug auf den mittleren Korndurchmesser. Daß der mittlere Korndurchmesser des technischen Katalysators mehr als doppelt so groß ist wie bei den anderen beiden Adsorbenten, sollte auf den Wert für die Adsorptionsgleichgewichtskonstante keinen Einfluß haben /27/. Schüttdichte und Feststoffdichte nehmen vom Aluminiumoxid zum technischen Katalysator hin zu. Zurückzuführen ist diese Tendenz wohl zum Teil auf die höhere Dichte des Vanadinpentoxids (3.4 g/cm³) /91/. Ein gewisser Widerspruch scheint allerdings vorzuliegen, wenn die Feststoffdichten des technischen und selbst hergestellten Katalysators miteinander verglichen werden. Obwohl nämlich der technische Katalysator mit weniger Vanadinpentoxid als der selbst hergestellte Katalysator beaufschlagt ist (siehe Tab. A2/A3 im Anhang), weist er trotzdem die höhere Feststoffdichte auf, da der technische Katalysator im Vergleich zum selbst hergestellten Katalysator ein viel geringeres Porenvolumen besitzt. Außer der Zusammensetzung aus verschiedenen Komponenten muß also noch ein Einfluß der Feststoffdichte des Katalysators durch die Herstellungsbedingungen vorliegen.

Tabelle 3: Physikalische Daten der Adsorbenten

	Aluminiumoxid	Hergest. Kat.	Techn. Kat.
$\bar{r}_k$ /mm	0.10	0.10	0.26
ρ_s/g cm^{-3}	0.62	0.88	1.74
V_p/cm³g^{-1}	0.720	0.556	0.022
ρ_f/g cm^{-3}	2.10	2.80	3.12
α	0.70	0.69	0.44
β	0.60	0.61	0.06
O_p/m²g^{-1} (ges.)	83.0	45.5	1.5

Der technische Katalysator weist mit Abstand die geringste Kornporosität auf, was auf das geringe vorhandene Porenvolumen, wobei in allen Fällen auf ein Porenvolumen oberhalb von 5 nm bezogen wird, zurückgeführt werden kann. In der weiteren Abstufung folgen dann der selbst hergestellte Katalysator und Aluminiumoxid mit einer gleich großen Kornporosität. Die absoluten Werte der Kornporosität befinden sich in gutem Einklang mit Literaturangaben, da die Kornporosität des Aluminiumoxids sich je nach Behandlung über einen Wert von 0.50 bis 0.73 ändern kann /71/. Die Bettporosität des Feststoffes wird zum größten Teil durch den gewählten Korndurchmesser bestimmt. Somit ergeben sich für Aluminiumoxid und selbst hergestellten Katalysator ungefähr gleich große Werte, während die Bettporosität des technischen Katalysators kleiner ist.

Die spezifische Oberfläche, ermittelt nach der BET-Einpunktmethode, zeigt einen recht eindeutigen Trend. Vom Aluminiumoxid über den selbst hergestellten Katalysator wird die spezifische Oberfläche beim technischen Katalysator am kleinsten. Somit scheint besonders das verwendete Trägermaterial für die Größe der Katalysatoroberfläche ausschlaggebend zu sein, während durch die katalytisch aktive Komponente (V_2O_5 und P_2O_5) diese verkleinert wird, weil durch die katalytisch aktive Komponente ein Teil der kleinen Poren blokkiert wird.

5.1.2. Adsorptionsverhalten der verschiedenen Adsorbate am technischen Katalysator

Für den technischen Katalysator werden die Ergebnisse der reversiblen Adsorption, nämlich die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen und die daraus resultierenden Adsorptionswärmen, für die schon genannten Adsorbate mitgeteilt. Im Anhang sind die für die Berechnung der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten ermittelten Daten mit den jeweiligen Meßbedingungen sowohl tabellarisch (Tabelle A9) als auch graphisch in den Abbildungen A4 bis A10 aufgeführt. In den Abbildungen A4 bis A10 sind außerdem noch die zugehörigen Arrhenius-Auftragungen zur Ermittlung

Tabelle 4: K_a-Werte der verschiedenen Adsorbate am technischen Katalysator

Adsorbat	T/K	*	K_a-Wert cm^3g^{-1}	K_a-Wert cm^3m^{-2}	abs.Fehler/%
Buten-(1)	295	96.7	2.00	1.83	6.4
	306	78.1	1.63	1.09	1.1
	319	57.1	1.20	0.80	1.5
	331	50.5	1.06	0.71	2.4
trans-Buten-(2)	293	134.3	2.80	1.87	2.9
	304	104.8	2.20	1.47	2.8
	310	59.1	1.20	0.80	3.2
	324	48.3	1.00	0.67	3.8
cis-Buten-(2)	293	78.0	1.60	1.07	3.7
	303	54.6	1.10	0.73	5.0
	313	34.4	0.70	0.47	1.2
Butadien	293	330.0	6.80	4.50	7.4
	305	174.2	3.60	2.40	7.6
	311	84.8	1.70	1.13	5.2
	322	52.5	1.10	0.73	4.5
Furan	295	188.7	3.90	2.60	1.6
	304	113.3	2.30	1.53	3.1
	313	68.0	1.40	0.93	3.2
	323	35.5	0.70	0.47	2.5
MSA	488	1480.0	30.50	20.33	1.6
	522	1212.0	24.90	16.60	5.8
	554	1064.0	21.90	14.60	0.6
	597	992.0	20.40	13.60	0.8

* Definfition siehe Abschnitt 9.2.

Tabelle 4: Fortsetzung der Auflistung von K_a-Werten am technischen Katalysator

Adsorbat	T/K	—	K_a-Wert cm^3g^{-1}	cm^3m^{-2}	abs.Fehler/%
MSA^+	421	1808.0	37.20	24.80	0.6
	442	1388.0	28.60	19.10	2.8
	461	1153.0	23.70	15.80	2.0
	484	1130.0	23.30	15.50	4.6
	491	982.0	20.20	13.50	2.5
	503	973.0	20.00	13.30	1.8
	511	1153.0	23.70	15.80	5.5
	513	846.0	17.40	11.60	4.3
	522	925.0	19.00	12.67	1.7
	533	780.0	16.10	10.70	3.8

Tabelle 5: Ermittelte Adsorptionswärme und -Entropie

Adsorbat	ΔS (J/mol K)	ΔH (KJ/mol)	ΔT (K)
Buten-(1)	- 13.8±0.8	- 15.1±0.8	295-331
trans-Buten-(2)	- 54.0±3.3	- 27.6±1.7	293-324
cis-Buten-(2)	- 69.5±3.8	- 31.0±1.7	293-313
Butadien	-127.6±9.9	- 51.9±4.2	293-322
Furan	-115.5±5.4	- 43.1±2.1	295-323
MSA	- 42.3±2.9	- 12.1±0.8	488-597
	- 38.5±2.9+	- 11.3±0.8	421-533

+ Luft als Trägergas

der Adsorptionswärmen dargestellt. Eine zusammenfassende Übersicht der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten und der daraus abgeleiteten Adsorptionswärmen der verschiedenen Adsorbate wird in Tabelle 4 und Tabelle 5 gegeben. Bei der Beschreibung der Ergebnisse wird zuerst auf die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten und dann auf die Adsorptionswärmen eingegangen.

In der Tabelle 4 sind die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten für die zugehörigen Temperaturen aufgelistet; der angegebene absolute Fehler der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten ergab sich aus der Mittelwertbildung verschiedener Pulsaufgaben bei gleichen Bedingungen. Zum besseren Verständnis wird K_a in unterschiedlichen Einheiten angegeben. Außer für Maleinsäureanhydrid sind alle Untersuchungen in einem Bereich von etwa 295 K bis 330 K durchgeführt worden. Bei höheren Temperaturen stellte sich das Problem, daß erstens die Retentionszeiten zu klein wurden, um diese noch mit ausreichender Genauigkeit erfassen und auswerten zu können, und zum zweiten traten oberhalb von 373 K im besonderen bei Furan mehrere Elutionskurven auf. Letzteres läßt auf eine teilweise jedoch nicht näher untersuchte Reaktion des Furans schließen, wodurch die Elutionspeaks verfälscht sind.

Betrachtet man die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten der verschiedenen Adsorbate in Abhängigkeit von der Temperatur, so wird demnach Maleinsäureanhydrid mengenmäßig am meisten adsorbiert. Wird Luft im Falle der Maleinsäureanhydrid- Adsorption als Trägergas verwendet, so ergibt sich eine Verkleinerung der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten um etwa 20%, wenn die Angaben bei 488 K und bei 522 K verglichen werden. Weiterhin nimmt in der Reihenfolge Butadien, Furan, trans-Buten-(2), Buten-(1), cis-Buten-(2) bezogen auf T=295 K die Adsorption der einzelnen Komponenten auf dem technischen Katalysator ab.

Die aus den Adsorptionsgleichgewichtskonstanten ermittelten Adsorptionswärmen lassen sich wie folgt einordnen: Butadien und Furan weisen die höchste Adsorptionswärme auf, werden also am stärksten an den technischen Katalysator gebunden. Gefolgt werden diese von

cis-Buten-(2), trans-Buten-(2), Buten-(1) sowie von Maleinsäureanhydrid. Die gleiche Reihenfolge - bis auf eine Vertauschung der Stellung von Buten-(1) und MSA - ist aus Tabelle 5 für die Adsorptionsentropie ersichtlich. Wird bei Maleinsäureanhydrid Luft als Trägergas verwendet, so ist im Rahmen der Meßungenauigkeit kein Unterschied im Ergebnis der Adsorptionswärme sowie der -Entropie im Vergleich mit Stickstoff als Trägergas festzustellen. Luft sollte demnach keinen Einfluß auf den absoluten Wert der Adsorptionswärme und -Entropie ausüben.

Für MSA und Butadien werden die größten Werte für die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten erhalten, von der Menge her also am meisten adsorbiert. Bezogen auf die Festigkeit der Bindung zwischen Adsorbat und Adsorbent besitzt zwar Butadien den höchsten Wert, aber MSA wird am schwächsten adsorbiert.

5.1.3. Adsorptionsverhalten der verschiedenen Adsorbate am hergestellten Katalysator

Bezogen auf den selbst hergestellten Katalysator werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse für die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten und Adsorptionswärmen vorgestellt. In Tabelle 6 sind die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten der verschiedenen untersuchten Komponenten für diesen Katalysator aufgeführt. Zusätzlich sind auch hier weitere Angaben und Bedingungen der Tabelle A10 sowie den graphischen Darstellungen (Abbildung A11 - A16) im Anhang zu entnehmen, die außerdem noch die jeweiligen Arrhenius-Auftragungen für die Ermittlung der Adsorptionswärmen und Adsorptionsentropien, die in Tabelle 7 aufgelistet sind, enthalten.

Der untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich von 293 K bis 436 K, wobei wiederum Maleinsäureanhydrid eine Ausnahme bildet, da dessen Temperaturbereich mit 529 K bis 597 K sich schon nahe dem Reaktionsbereich befindet. Der Meßbereich konnte für alle Komponenten zu etwas höheren Temperaturen hin ausgedehnt werden, da die Retentionszeiten im Vergleich mit dem technischen Katalysator bei gleichen Temperaturen größer sind, wie Tabelle A10 im Anhang

Tabelle 6: K_a-Werte der verschiedenen Adsorbate am hergestellten Katalysator

Adsorbat	T/K	K_a-Werte ——	K_a-Werte cm^3g^{-1}	K_a-Werte cm^3m^{-2}	abs.Fehler/%
Buten-(1)	315	301.0	65.50	1.44	5.9
	333	213.0	46.30	1.02	3.4
	353	382.0	83.10	1.80	6.9
	395	278.0	60.50	1.33	2.6
	413	185.0	40.20	0.88	4.2
	435	74.8	16.30	0.36	3.2
trans-Buten-(2)	294	297.7	64.70	1.42	3.0
	311	119.9	26.10	0.57	0.6
	332	52.4	11.40	0.25	0.5
	353	30.6	6.60	0.15	2.3
cis-Buten-(2)	293	270.4	58.80	1.29	1.1
	313	109.9	23.90	0.53	0.6
	331	54.6	11.90	0.26	1.3
	351	31.5	6.90	0.15	1.2
Butadien	303	464.0	101.00	2.22	4.3
	323	240.0	52.00	1.15	6.9
	343	84.7	18.40	0.40	2.6
	363	44.7	9.70	0.21	1.7
Furan	337	376.2	81.80	1.80	1.9
	351	170.7	37.10	0.82	1.9
	366	121.5	26.40	0.48	5.7
	381	66.0	14.40	0.32	3.4
MSA	529	1119.0	243.00	5.34	2.0
	547	935.0	203.00	4.46	0.6
	569	590.0	128.00	2.81	1.5
	597	380.0	83.30	1.82	1.8

Tabelle 7: Ermittelte Adsorptionswärme und -Entropie

Adsorbat		ΔS (J/mol K)	ΔH (KJ/mol)	ΔT (K)
Buten-(1)	1)	- 72.8±3.8	- 47.7±2.5	395-435
	2)	- 6.3±2.5	- 17.2±0.8	315-333
trans-Buten-(2)		- 65.3±2.5	- 33.1±1.3	293-353
cis-Buten-(2)		- 62.8±2.5	- 32.2±1.3	293-351
Butadien		- 69.5±4.6	- 36.8±2.5	303-363
Furan		- 71.1±3.8	- 40.6±2.1	337-381
MSA		- 22.6±0.8	- 43.1±1.7	529-597

1) T=395 - 435 K 2) T=315 - 333 K

entnommen werden kann. Diese Unterschiede der Retentionszeiten kann auf die Erhöhung der Bett- und Kornporosität als auch der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten (siehe Abschnitt 3.1.1.) des selbst hergestellten Katalysators gegenüber dem technischen Katalysators zurückgeführt werden.

Bei einer vergleichenden Gegenüberstellung der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten der verschiedenen Adsorbate läßt sich wiederum eine Reihenfolge nach der Größe der einzelnen Werte festlegen. Für Maleinsäureanhydrid wird der höchste Wert für die Adsorptionsgleichgewichtskonstante erreicht, gefolgt von Furan, Butadien, Buten-(1), trans-Buten-(2) und cis-Buten-(2). Bei Buten-(1) ist erkennbar, daß der Wert der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten bis 333 K fallende Tendenz aufweist, während danach ab 353 K der Wert stark ansteigt, um wiederum erneut bei höheren Temperaturen kleinere Werte anzunehmen. Anscheinend wird bei der Buten-(1)-Adsorption ein Übergangsgebiet mit einer mehr oder weniger starken Bindung an den Katalysator durchlaufen, d.h. also Einstellung eines neuen Adsorptionszustandes.

Daher wird insoweit eine Zuordnung getroffen, daß die Meßpunkte bei 315 K und 333 K sowie bei 395 K bis 435 K getrennt zur Ermittlung herangezogen werden (Abbildung A11). Wie aus Tabelle 7 ersichtlich, ergeben sich durch diese Auswertung zwei voneinander

unterschiedliche Werte für die Adsorptionswärme und -Entropie, die jeweils einer starken (T=395-435 K) oder weniger starken Adsorption (T=315-333 K) zugerechnet werden können.

Werden die Adsorptionswärmen der reversiblen Adsorption betrachtet, so erhalten Maleinsäureanhydrid und Furan im Rahmen der Meßungenauigkeit die höchsten Werte, gefolgt von Butadien, den trans-Butenen und am Schluß mit der niedrigsten Adsorptionswärme Buten-(1) (bezogen auf die weniger starke Adsorption). Wird die stärkere Adsorption von Buten-(1) zum Vergleich mit den anderen Adsorptionswärmen herangezogen, so nimmt diese mit -47.7 KJ pro mol den höchsten Wert ein. Ein Vergleich der Adsorptionsentropien ergibt die Reihenfolge: Furan, Butadien, trans-Buten-(2), cis-Buten-(2), MSA und Buten-(1) (schwache Adsorption). Mit -72.8 J/mol K wird allerdings bei Berücksichtigung der starken Adsorption von Buten-(1) die höchste Adsorptionsentropie erreicht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß MSA und Furan sowohl die höchsten Adsorptionsgleichgewichtskonstanten als auch Adsorptionswärmen aufweisen.

5.1.4. Adsorptionsverhalten der verschiedenen Adsorbate am Aluminiumoxid

Es werden wiederum die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten und Adsorptionswärmen unterschiedlicher Adsorbate, die bei der Buten-(1)-Oxidation als Ausgangs-, Zwischen- oder Endprodukte anfallen, auf Aluminiumoxid vorgestellt. Da Aluminiumoxid der katalytisch aktiven Komponente als Trägermaterial dient, soll hiermit festgestellt werden, ob die Adsorptionseigenschaften der Katalysatoren und des Trägermaterials sich unterscheiden. Die Werte für die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Tabelle 8 aufgelistet, wobei die einzelnen Meßpunkte im Anhang zusammengestellt sind (Tabelle A11/Abbildung 17 bis 22). Tabelle 9 gibt Auskunft über die Größe von Adsorptionswärme und -Entropie.

Tabelle 8: K_a-Werte der verschiedenen Adsorbate am Aluminiumoxid

Adsorbat	T/K	——	K_a-Werte cm^3g^{-1}	cm^3m^{-2}	abs.Fehler/%
Buten-(1)	333	1079.9	355.20	4.28	1.9
	351	538.1	177.00	2.13	0.4
	371	262.2	86.20	1.03	2.5
	393	113.6	37.40	0.50	4.7
	413	74.4	24.50	0.30	1.5
trans-Buten-(2)	321	152.3	50.12	0.60	1.8
	331	115.8	38.08	0.46	0.4
	349	67.2	22.10	0.27	2.5
	369	29.9	9.84	0.36	6.2
cis-Buten-(2)	353	1154.4	379.70	4.50	1.0
	373	511.1	168.10	2.03	1.9
	393	412.1	135.50	1.60	2.7
	413	316.6	104.10	1.25	1.4
Butadien	343	2336.6	768.60	9.30	1.7
	363	365.6	120.30	1.40	4.5
	373	88.3	29.00	0.90	2.6
	383	70.5	23.20	0.30	1.6
	393	53.7	17.67	0.20	6.2
Furan	363	480.7	158.10	1.91	0.6
	373	372.8	122.60	1.48	0.9
	393	223.7	73.60	0.89	1.6
	413	173.1	56.90	0.67	0.5
	433	130.9	43.05	0.52	0.7
MSA	503	381.6	125.50	1.51	3.5
	523	356.7	117.30	1.41	3.4
	543	295.4	97.20	1.20	3.2
	563	263.3	86.60	1.04	5.2

Tabelle 9: Ermittelte Adsorptionswärme und -Entropie

Adsorbat	ΔS (J/mol K)	ΔH (KJ/mol)	ΔT (K)
Buten-(1)	- 59.8± 3.3	- 39.3±2.5	333-413
trans-Buten-(2)	- 66.3± 4.6	- 34.7±2.5	321-369
cis-Buten-(2)	- 13.8± 0.4	- 25.5±0.8	353-413
Butadien	-197.5±17.2	- 89.5±7.5	343-313
Furan	- 16.3± 0.4	- 24.7±0.4	363-433
MSA	- 19.2± 1.7	- 15.5±1.3	503-563

Da im Falle des Aluminiumoxids die Bett- und Kornporosität mit der des selbst hergestellten Katalysators nahezu identisch ist, die Retentionszeiten aber trotzdem größer sind, kann dies auf eine Erhöhung der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten zurückgeführt werden. Durch die Erhöhung der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten verschiebt sich der vermessene Temperaturbereich für einen Teil der Adsorbate nach höheren Temperaturen. Der untersuchte Temperaturbereich bewegt sich für Maleinsäureanhydrid zwischen 503 und 563 K (ähnlich wie bei den anderen Adsorbenten), während der Bereich für alle anderen Adsorbate auf 321 K bis 433 K beschränkt wird.

Die Größe der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten läßt auch hier eine klare Reihenfolge erkennen. Maleinsäureanhydrid erreicht im Vergleich mit den anderen Adsorbaten den höchsten K_a-Wert (bei 503 K), der sich natürlich bei dieser Temperatur für die anderen Adsorbate nur abschätzen läßt. Bei 371 K ergibt sich die Reihenfolge: cis-Buten-(2), Furan, Buten-(1), Butadien und trans-Buten-(2).

Bei Betrachtung der Adsorptionswärmen erhält man eine etwas andere Aussage. Butadien weist eine sehr starke Bindung zum Aluminiumoxid auf. Auch die Butene sind noch relativ stark an dem Adsorbenten adsorbiert, während Furan und Maleinsäureanhydrid schon eher als nur schwach adsorbiert bezeichnet werden können. Die Adsorptionsentropie weist laut Tabelle 9 folgende Reihenfolge der

absoluten Beträge auf: Butadien, trans-Buten-(2), Buten-(1), MSA, Furan und cis-Buten-(2).

Zusammenfassend bleibt festzustellen, daß zwar wiederum mengenmäßig am meisten MSA adsorbiert wird, jedoch Butadien am stärksten und MSA nur schwach an Aluminiumoxid gebunden ist.

5.2. Diskussion der Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen

Im folgenden werden die in den vorangegangenen Abschnitten mitgeteilten Ergebnisse diskutiert. Hierbei wird im besonderen auf die Adsorptionsgleichgewichtskonstante K_a, die als Ausmaß der Bedekkung des Adsorbens mit Adsorbat interpretiert werden kann, und die Adsorptionswärme als Maß für die Bindungsstärke zwischen Adsorbens und Adsorbat eingegangen. Im Hinblick auf die Reaktion wäre es zwar außerdem wünschenswert die K_a-Werte bei Reaktionstemperatur zu vergleichen, da aber eine Mechanismusänderung bei diesen Temperaturen nicht unwahrscheinlich ist, wird auf eine Extrapolation auf Reaktionstemperatur verzichtet.

5.2.1. Adsorptionsgleichgewichtskonstante der verschiedenen Adsorbate

Für einen Vergleich der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten der drei Adsorbenten erscheint es wegen der unterschiedlichen Oberflächen der Adsorbenten (siehe Tabelle 3) zweckmäßig, die auf die Oberfläche des Adsorbenten bezogenen Werte zugrundezulegen. Folgende allgemeine Tendenz für Buten-(1), cis-Buten-(2), Butadien und Furan ist festzustellen:

$$K_a\ (Al_2O_3) > K_a\ (\text{herg. Katalysator}) > K_a\ (\text{techn. Katalysator})$$

Für Maleinsäureanhydrid hingegen wird die umgekehrte Reihenfolge beobachtet. Bei trans-Buten-(2) weist der technische Katalysator vor Aluminiumoxid und dem selbst hergestellten Katalysator die größte Adsorptionsgleichgewichtskonstante auf. Aus der Größe der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten für das Aluminiumoxid und für den

selbst hergestellten Katalysator geht hervor, dass der Bedeckungsgrad von C_4-Kohlenwasserstoffen und Furan am Aluminiumoxid größer als am selbst hergestellten Katalysator ist, während bezogen auf Maleinsäureanhydrid als Adsorbat sich die umgekehrten Verhältnisse erkennen lassen (siehe Tabelle 6 und 8). Die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten der verschiedenen Adsorbate auf dem technischen Katalysator lassen bei Vergleich mit denen des Aluminiumoxids das gleiche Verhalten wie der selbst hergestellte Katalysator erkennen, wobei der Bedeckungsgrad mit Maleinsäureanhydrid noch größer ist, als im Falle des selbst hergestellten Katalysators.

Hieraus läßt sich die Aussage treffen, daß die Zusammensetzung des Adsorbens eine wichtige Einflußgröße für den Bedeckungsgrad der Adsorbenten mit dem Adsorbat darstellt. Begründet werden kann dieser Sachverhalt damit, daß beim Aluminiumoxid andere Zentren adsorptiv wirksam werden als bei Anwesenheit der katalytisch aktiven Komponente V_2O_5/P_2O_5. Die Zahl der Zentren für die Adsorption von C_4-Kohlenwasserstoffen wird also anscheinend durch die Bedeckung der Oberfläche von Aluminiumoxid mit V_2O_5/P_2O_5 drastisch vermindert, während die Zentrenzahl für die Adsorption von Maleinsäureanhydrid ansteigt. Die Annahme der nichtselektiven Oxidation von Buten durch das Al_2O_3 /23/ wird durch diese Untersuchung verstärkt, da die Aluminiumoxidoberfläche hauptsächlich mit C_4-Kohlenwasserstoffen bedeckt wird. Verantwortlich für die Adsorption des Maleinsäureanhydrids ist die katalytisch aktive Komponente V_2O_5/P_2O_5, wo Al_2O_3 nur das Trägermaterial darstellt.

5.2.2. Die Adsorptionswärmen

Während im vorhergehenden Kapitel Aussagen über das Verhalten der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten der Adsorbate in Abhängigkeit vom verwendeten Adsorbenten getroffen wurden, sollen unter dem gleichen Aspekt die Bindungsstärken, vorgegeben durch die Adsorptionswärmen, die in Tabelle 10 mit dem zugehörigen Siedepunkt und der Verdampfungswärmen aufgeführt sind, diskutiert werden.

Tabelle 10: Vergleich Verdampfungs- /72/ und Adsorptionswärmen

Verbindung	Kp./K	ΔH_V/KJ/mol	ΔH_a/KJ/mol		
			Al_2O_3	Herg.Kat.	Techn.Kat.
Buten-(1)	266.3	- 21.9	- 39.3	- 47.7 - 17.2	- 15.1
trans-Buten-(2)	273.9	- 22.8	- 34.7	- 33.1	- 27.6
cis-Buten-(2)	276.7	- 23.3	- 25.5	- 32.2	- 31.0
Butadien	268.6	- 22.6	- 89.5	- 36.8	- 51.9
Furan	300.1	- 27.1	- 24.7	- 40.6	- 43.1
MSA	475.0	- 21.5	- 15.5	- 43.1	- 12.1

Ein allgemein durchgeführter Vergleich von Adsorptionswärme und Verdampfungswärme läßt erkennen, daß beide sich in der gleichen Größenordnung befinden, da mit der angewandten Meßmethode keine irreversible Adsorption gemessen werden kann. Die in Tabelle 10 aufgeführten Adsorptionswärmen befinden sich mit etwa 10 KJ/mol für die 2-Butene, sowie mit 29 KJ/mol für Butadien und mit 15 KJ/mol für Furan, bezogen auf die Katalysatoren, ein wenig oberhalb der zugehörigen Kondensationswärmen. Auf etwas festere Bindung zwischen Adsorbat und Adsorbent läßt nur die Adsorptionswärme von Butadien an Aluminiumoxid schließen. Werden bekannte Literaturdaten, Adsorptionswärmen von Buten-(1) und 2-Buten an Al_2O_3, herangezogen, so stimmt cis-Buten-(2) mit einer Adsorptionswärme von 25.5 KJ/mol nicht mit dem Literaturwert von ca. 37 KJ/mol /24/ überein, während die beiden anderen Butene nicht signifikant von diesem Wert abweichen. Zur Überprüfung auf Richtigkeit wurde außerdem die Adsorptionswärme auf infrarotspektroskopischem Wege ermittelt, wobei sich die gleiche Adsorptionswärme von MSA am hergestellten Katalysator wie bei Anwendung der Pulsmethode ergab /73/.

Werden die Adsorptionswärmen der Adsorbenten miteinander verglichen, so fällt bei den Ergebnissen für Buten-(1) und Butadien sofort auf, daß sich zwischen dem selbst hergestellten Katalysator,

dessen katalytisch aktive Komponente für die Bindungsstärke verantwortlich ist, und Aluminiumoxid starke Unterschiede erkennen lassen. Es treten in diesen Fällen bei Verwendung von Aluminiumoxid viel höhere Adsorptionswärmen als im Falle des hergestellten Katalysators (bezogen auf die schwächere Adsorption) in Erscheinung. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist durch die aciden Eigenschaften des Aluminiumoxids gegeben /23/. Unterschiedliche Adsorptionswärmen, bezogen auf Aluminiumoxid und selbst hergestellten Katalysator als Adsorbent, treten außerdem noch für Furan und Maleinsäureanhydrid auf. Deutlich ist hier eine stärkere Bindung zu dem Adsorbenten, in dem die katalytisch aktive Komponente enthalten ist, ersichtlich.

Ein Vergleich der Bindungsstärke der verschiedenen Adsorbate zwischen dem technischen Katalysator und Aluminiumoxid ergibt, daß Unterschiede der Adsorptionswärmen bei Buten-(1), Butadien und Furan auftreten. Die Adsorptionswärmen von Maleinsäureanhydrid bewegt sich für die beiden Adsorbenten in der gleichen Größenordnung. Weiterhin ergibt ein Vergleich vom technischen und selbst hergestellten Katalysator differierende Adsorptionswärmen, wenn Butadien und Maleinsäureanhydrid als Adsorbate herangezogen werden. Aus diesem Verhalten läßt sich der Schluß ziehen, daß im Falle des technischen Katalysators eine stärkere Wirkung des Aluminiumoxids auf die Bindungsstärke der Adsorbate in Betracht gezogen werden muß, als bei Verwendung des selbst hergestellten Katalysators.

5.2.3. Diskussion der experimentellen Adsorptionswärme und -Entropie mit berechneten Werten

Die im folgenden dargestellten Zusammenhänge zwischen Adsorptionsentropie und -Wärme beruhen auf Vorstellungen von Boudart /58/ und Vannice /74/. Den Ausgangspunkt stellt die allgemeine Form eines Langmuir-Geschwindigkeitsausdrucks dar. Für diesen werden einige Regeln aufgestellt. Können diese nicht erfüllt werden, so ist das Langmuir-Modell nicht anwendbar für die modellmäßige Erklärung kinetischer Daten. Mit diesen Regeln sollen die erhaltenen Adsorptionswärmen und Adsorptionsentropien, die nicht

aufgrund von kinetischen Daten, sondern auf direktem Wege erhalten worden sind, verglichen werden.

Beruhend auf dem Langmuirschen Geschwindigkeitsgesetz sollten zwei strenge Regeln erfüllt sein:

Regel I : ΔS muß negativ sein

Regel II : Der absolute Wert von ΔS muß kleiner als der Entropiewert für die Gasphase (S_g) sein.

Die erste Regel folgt einfach aus der Notwendigkeit eines Entropieverlustes, wenn ein Molekül aus einem dreidimensionalen Zustand in einem zweidimensionalen Zustand überführt wird. Da ein Molekül nicht mehr Entropie verlieren kann, als es besitzt, sollte die zweite Regel erfüllt sein. Als dritte Regel, die nicht in so strengem Sinne gültig ist wie die erste und zweite Regel, wird vorgeschlagen:

Regel III: Der absolute Wert von $-\Delta S$ sollte größer als 41.8 J/mol K sein.

Vorausgesetzt wird, daß genauso viele leere wie besetzte Zentren auf der Oberfläche (Bedeckung gleich 1/2) vorhanden sind. Dieser minimale Entropiewert von -41.8 J/mol K berechnet sich aus:

$$\Delta S = - R \ln (V_g/V_e) = - 41.8 \text{ J/mol K}$$

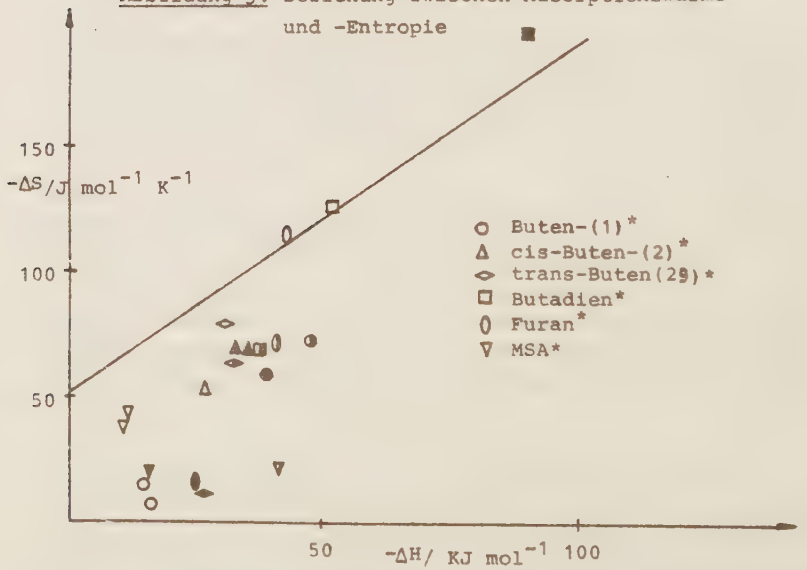
wobei V_g = 22414 cm³/mol beträgt und das kritische Volumen V_e für viele unterschiedlichen Verbindungen eingesetzt worden ist. Der thermodynamische Kompensationseffekt zwischen Adsorptionswärme und -Entropie stellt die vierte Regel dar:

Regel IV : $\Delta S = - 51 + 0.0014 \cdot \Delta H$

Diese Beziehung ist in der Abbildung 5 als durchgezogene Linie dargestellt. Werden jetzt die experimentellen Adsorptionswärmen und Adsorptionsentropien mit diesen Regeln verglichen, so er-

füllen alle Meßergebnisse die Regeln I und II. Von der Regel III weichen die Adsorptionsentropien von Buten-(1) am technischen Katalysator, trans-Buten-(2) und Furan am Al_2O_3 sowie MSA am selbst hergestellten und am technischen Katalysator ab. Bei Betrachtung der Regel IV - deutlich gemacht in Abbildung 5 - kann nur eine Abweichung des Zusammenhangs von Adsorptionswärme und Adsorptionsentropie für die Adsorption von Butadien an Al_2O_3 festgestellt werden.

Abbildung 5: Beziehung zwischen Adsorptionswärme und -Entropie



* offene Symbole beziehen sich auf den technischen Katalysator
halb geschlossene Symbole beziehen sich auf den selbst hergestellten Katalysator
geschlossene Symbole beziehen sich auf Aluminiumoxid

Das von der Regel III abweichende Verhalten der genannten Adsorbate ist hauptsächlich auf Schwierigkeiten bei der Bestimmung des 1.Momentes zurückzuführen. Die Schwierigkeiten bestanden darin, daß entweder sehr kleine Werte für das 1.Moment auftraten oder die Elutionskurve mit einem großen Tailing behaftet war. Durch den dadurch hervorgerufenen Fehler kann insbesondere der Wert für die Adsorptionsentropie verfälscht werden, da diese aus dem Ordinatenabschnitt bestimmt wird.

6. REAKTION IM MIKROPULSREAKTOR

Bevor die Ergebnisse der Untersuchungen zur Buten-(1)-Oxidation im Mikropulsreaktor unter verschiedenen Bedingungen des Sauerstoffangebotes im Abschnitt 6.2. mitgeteilt werden, soll zunächst noch auf allgemeine Ergebnisse, wie Wahl des Katalysators, Verhalten des zerkleinerten Kontaktes, Ausgangszustand der vorbehandelten Katalysatoren, Analysenproblematik und Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse im folgenden Abschnitt 6.1. eingegangen werden. Die Diskussion aller Ergebnisse folgt schließlich im Abschnitt 6.3..

6.1. Ergebnisse begleitender Untersuchungen

In diesem Abschnitt sollen grundsätzliche Ergebnisse, die zum größten Teil auch für den Abschnitt 6.2. Gültigkeit besitzen, beschrieben werden. Hierunter fällt zunächst die Frage nach den Gründen, warum und was für ein technischer Katalysator für die Durchführung der Oxidationsreaktion gewählt worden ist. Hiermit ist auch gleichzeitig die Problematik der unterschiedlichen Produktverteilungen, die am zerkleinerten Katalysator und am Originalpellet erhalten werden, verbunden. Wichtig erscheint außerdem, welche Veränderungen der Wertigkeit des Katalysators (bezogen auf V_2O_5) durch verschiedene Vorbehandlungen sowie durch die Oxidationsreaktion hervorgerufen werden. Weiterhin sollen Fragen der Analytik, d.h. Auftreten von Massendefiziten sowie die Überprüfung der Reproduzierbarkeit von Umsatz, Ausbeute und Selektivität bei gleichen Reaktionsbedingungen beschrieben werden.

6.1.1. Wahl des Katalysators

Für die Untersuchungen der Oxidationsreaktion im Mikropulsreaktor kamen die beiden Katalysatoren infrage, die für die Adsorptionsuntersuchungen eingesetzt worden waren. Von diesen beiden Katalysatoren bot sich der technische Katalysator dadurch an, daß letztgenannter schon bei Syntheseversuchen sowohl in periodischer /51/

als auch differentieller Fahrweise /68/ mit Erfolg eingesetzt wurde, während über den selbst hergestellten Katalysator nicht solche ausführlichen Erfahrungen vorlagen. Der technische Katalysator erwies sich bei früheren Untersuchungen, in denen dieser als Originalpellet mit einem Durchmesser und einer Länge von jeweils 5 mm eingesetzt worden ist als ein typischer Oxidationskatalysator für die Herstellung von MSA aus Buten-(1), wobei günstige Reaktionsparameter eine Selektivität von 40 bis 45% an MSA lieferten. Aus diesen genannten Gründen erschien es daher sinnvoll, den technischen Kontakt für diese Untersuchungen im Mikropulsreaktor einzusetzen, wobei dieser allerdings nicht als Originalpellet, sondern wegen der Größe des verwendeten Mikroreaktors (d=3 mm) mit einem mittleren Korndurchmesser von 0.1 mm verwendet wurde.

6.1.2. Beeinflussung des Produktspektrums durch den zerkleinerten Katalysator

Es stellte sich heraus, daß beim zerkleinerten Katalysator die Selektivität für MSA gegenüber dem unzerkleinerten Pellet erheblich erniedrigt wurde. Diese Beobachtung wurde durch unabhängige Untersuchungen von Le Duy /75/ gestützt, der verschiedene Korngrößen unter sonst gleichen Bedingungen in einem Integralreaktor untersuchte. Mit Einsatz kleinerer Katalysatorkörner ist deutlich eine Zunahme der Geschwindigkeit der Abreaktion von Buten-(1) erkennbar. Da Porendiffusionseffekte ausgeschlossen werden können, liegt die Vermutung nahe, daß die durch die Zerkleinerung freigelegte Al_2O_3-Oberfläche die nichtselektive Oxidation erheblich katalysiert, was sich auch schon bei den Adsorptionswärmen bemerkbar machte (siehe Abschnitt 5.2.2.). Eine andere Erklärung für das Verhalten des Katalysators kann durch das mögliche Auftreten eines Konzentrationsgradienten des Vanadins im Katalysator gegeben werden. Wie durch SIMS- und ESCA-Untersuchungen festgestellt worden ist /76/, kann die Konzentration von Vanadin mit zunehmender Eindringtiefe zunehmen, während die Phosphorkonzentration dann gleichzeitig in der gleichen Richtung abnimmt. Daher kann durch eine Zerkleinerung des Katalysators eine erhöhte Konzentration des Vanadins an der

Oberfläche auftreten. Da aber Vanadinpentoxid bei gleichzeitiger Abnahme des Verhältnisses zu Phosphorpentoxid eine höhere Aktivität und weniger Selektivität aufweist, wäre hierdurch auch eine mögliche Erklärung für das unterschiedliche Verhalten des zerkleinerten Pellets im Vergleich zum Originalpellet gegeben.

6.1.3. ESR- und IR-spektroskopische Ergebnisse zur Charakterisierung der Wertigkeit des Vanadins bei verschiedenen Katalysatorzuständen

Mit diesen beiden ergänzenden spektroskopischen Untersuchungsmethoden sollten mögliche Änderungen des Oxidationszustandes des Katalysators festgestellt werden, wenn dieser verschiedenen Behandlungen unterworfen wird. Durchgeführt wurden diese Untersuchungen mit einem IR-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer (Modell: 580), und einem ESR-Spektrometer der Firma Bruker (Modell: B-ER 420). Die zugehörigen Meßbedingungen sind im Anhang in Tabelle A12 und A13 aufgeführt. Die beiden Meßmethoden ergänzen sich in der Weise, daß durch IR-Spektroskopie der fünfwertige Zustand des Vanadins und durch ESR-Spektroskopie der vierwertige Zustand des Vanadins festgestellt werden kann.

Durch qualitative IR-spektroskopische Untersuchungen des Oxidationszustandes des in Form eines KBr-Preßlings vorliegenden Kontaktes wurden verschieden behandelte Katalysatoren untersucht. Weitere Untersuchungen wurden mit einem ESR-Spektrometer durchgeführt, in dem jeweils 4 mg Katalysator in einem Quarzrohr einem konstanten magnetischem Feld ausgesetzt wurden (geändert wird die Strahlungsfrequenz), so daß bei Erreichen der Resonanzfrequenz bei Anwesenheit von freien Elektronen ein Signal entsprechend der Anzahl von freien Spins registriert werden kann. Folgende Katalysatoren wurden eingesetzt:

I) unbehandelter Katalysator	(nach der Herstellung)
II) Standard-Katalysator	(Luft/Helium bei T= 723 K/ 24 und 12 h)
III) "Oxidierter Katalysator"	(Luft bei 723 K/24 h)
IV) behandelter Standard-Katalysator	(nach der Reaktion)

Nur bei dem unbehandelten Katalysator ist deutlich in den IR-Spektren (siehe Anhang/Abbildung 23 bis 26) die Bande bei 1020 cm^{-1} sichtbar, die ein Hinweis für die Anwesenheit einer $(V=O)^{3+}$-Bindung des fünfwertigen Vanadins ist. Diese signifikante Bande für eine Vanadin-Sauerstoff-Doppelbindung verschwindet bei allen anderen Katalysatoren. Da durch die Oxidation des Vanadins mit Luft eigentlich die Bande bei 1020 cm^{-1} deutlich hervortreten sollte, könnte sich die kristalline Struktur des Katalysators bei höheren Temperaturen unter Einfluß der Luft in eine amorphe Struktur umwandeln /14/.

Um das Verhalten der Oxidationszustände des Vanadins der verschieden behandelten Katalysatoren näher zu betrachten, sollen die Ergebnisse der ESR-Untersuchungen geschildert werden, wobei auf die Spinzahl, die Linienweite des ESR-Signals und den g-Faktor eingegangen wird. Bei allen Proben ist ein Singulett-Signal bei 3570 Gauss zu beobachten (siehe Abbildung 27 bis 31 im Anhang). Zusätzlich zu diesem Singulett-Signal scheint bei Katalysator III eine Hyperfeinaufspaltung andeutungsweise vorzuliegen. Alle sonstigen ermittelten Daten wie z.B. die Anzahl der Spins (Berechnung siehe Anhang/Abschnitt 9.3.) sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Ermittelte Daten aus den ESR-Spektren*

	Katalysatortyp			
	I	II	III	IV
Spins/$g_{Kat.}$	$2.4 \cdot 10^{19}$	$7.7 \cdot 10^{18}$	$7.8 \cdot 10^{18}$	$1.3 \cdot 10^{19}$
Linienweite/G	70	105	137	69
g-Wert	1.95	1.96	1.96	1.96

* Die Messungen wurden freundlicherweise von Herrn Michels mit einem ESR-Gerät des Lehrstuhls für Physikalische Chemie durchgeführt.

Die Anzahl der Spins - d.h. die Menge von vierwertigem Vanadin - ist für den unbehandelten Katalysator am höchsten. Es liegen hier bis 9% des Vanadins im vierwertigen Zustand vor, wenn die Spinzahl zur Auswertung herangezogen wird. Mit nur 3% an vierwertigem Vanadin bezogen auf die gesamte im Katalysator enthaltene Menge an Vanadin weisen Katalysator II und III den kleinsten Reduktionsgrad auf, wogegen für den Katalysator IV sich der Reduktionsgrad wieder auf 5% erhöht. Zur Integration der ESR-Signale wurde eine graphische Auswertung angewendet, wobei berücksichtigt worden ist, daß die Grundlinie sich bei der Messung verschiebt.

Deutlich ist ein Unterschied im Verhalten der Linienweiten sichtbar, denn Katalysator I und IV weisen eine Linienweite von 70 Gauss auf, während bei Katalysator II und III die Linienweite oberhalb von 100 Gauss liegt. Hierbei muß allerdings beachtet werden, daß die Zuordnung eines Maximums bzw. Minimums eines Singuletts um so schwieriger ist, je kleiner das Maximum bzw. Minimum ausfällt.

Wird ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den Angaben der Literatur getroffen, so finden alle Ergebnisse eine Bestätigung in ihrer grundsätzlichen Aussage. Laut Literatur sollte für V^{4+} in V_2O_5 bei 3500 Gauss ein ESR-Signal sichtbar sein /18/, wobei es sich in diesem Falle eigentlich um ein Signal mit Hyperfeinaufspaltung handeln sollte, das durch Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem V^{4+}-Kern, dessen Spin 7/2 beträgt, hervorgerufen wird. Durch Beeinflussung des Trägermaterials liegt jedoch eine Maskierung der Hyperfeinstruktur durch das auftretende Singulett vor /19/. Ob jeweils ein Singulett oder aber die Hyperfeinstruktur sichtbar wird, hängt außerdem noch vom V/Al-Verhältnis als auch von der Vorbehandlung des Katalysators ab /20/. Besonders bei amorphen P-V-O-Kontakten kommt nur noch die Ausbildung einer Singulett-Struktur des ESR-Spektrums zur Geltung /14/.

Weiterhin kann durch eine Reoxidation mit Luft bei einer Temperatur von 723 K die Hyperfeinstruktur des ESR-Signals wieder auftreten /19/, was auch bei Katalysator III beobachtet werden kann. Sowohl die Linienweite, die laut Literaturangaben /19/ über einem

Bereich von 30-120 Gauss (V_2O_5 auf Al_2O_3-Träger) variiert, als auch die g-Werte, deren Variationsbreite von 1.96-1.99 beziffert wird (VO^{2+}-Ion hat einen g-Wert von 1.96) /91/, befinden sich somit in gutem Einklang mit den Literaturdaten. Die absolute Anzahl der auftretenden Spins kann wiederum nur mit Katalysatorsystemen verglichen werden, die sich auf eine Zusammensetzung aus Vanadin und Aluminium beschränkt /20/. Bei einem V/Al-Verhältnis von 20:80 sind $1.55 \cdot 10^{19}$ Spins pro Gramm Katalysator feststellbar, während der unbehandelte Katalysator eine um den Faktor 3 größere Spinzahl enthält, weil noch berücksichtigt werden muß, daß nur 8% des Kontaktes aus Vanadin bestehen. Wird der Katalysator mit Luft oxidiert, kommt es aufgrund der Bildung von V^{5+} aus V^{4+} zu einer Verkleinerung der Anzahl an meßbaren Spins. Eine Nachbehandlung des oxidierten Katalysators mit Helium hat keinen Einfluß auf die Spinzahl. Somit kann ein Sauerstoffaustrag des Katalysators durch das Helium ausgeschlossen werden. Dieser Verlust der Spinzahl durch eine oxidative Behandlung mit Luft beträgt in diesem Falle 60% der anfangs vorhandenen Spins. Von Akimoto et al. /20/ wurde eine Verminderung der Spins um 66% festgestellt, wenn der Katalysator bei der gleichen Temperatur behandelt wurde.

Abschließend betrachtet ergibt sich aus den spektroskopischen Untersuchungen folgendes: Anhand der ESR-Methode ist ersichtlich, daß der unbehandelte Katalysator in einem zum Teil reduzierten Zustand vorliegt. Erst durch Behandlung mit Luft wird der Kontakt oxidiert, und durch die Reaktion mit Buten tritt eine erneute Reduktion ein. Die IR-Spektren lassen auf die Umwandlung einer kristallinen in eine amorphe Kristallstruktur schließen, wenn der Katalysator hohen Temperaturen ausgesetzt wird.

6.1.4. Massendefizite der Produkte

Bei der Durchführung der Pulsexperimente wurden ständig Massendefizite (bezogen auf C-Atom%) beobachtet; dies wurde übrigens auch schon bei der von Murakami et al. /93/ untersuchten Ammoxidation festgestellt. In diesem Abschnitt sollen experimentelle Beobachtun-

gen sowie Erläuterungen hierzu gegeben werden. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur nimmt das Massendefizit ab. Dies legt die Vermutung nahe, daß ein Teil der Reaktanden auf der Oberfläche des Katalysators festgehalten und nur sehr langsam, oder überhaupt nicht, desorbiert wird. Eine Bestätigung für die Annahme einer langsamen Desorption, die möglicherweise mit einer Reaktion verbunden ist, konnte durch folgenden Versuch erbracht werden: Der Reaktor wurde geschlossen, nachdem sich der "primäre" Produktpuls im Analysensystem befindet; nach Abschluß dieser Analyse wurde das Gas erneut aus dem Reaktor gespült und analysiert. Dabei wurde nur CO_2 festgestellt. Dies kann in der Weise gedeutet werden, daß vom Katalysator ein Teil der Reaktanden fest adsorbiert wurde, welcher dann langsam als CO_2 oxidiert wird und dann wieder von der Oberfläche desorbieren kann.

6.1.5. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Um die erhaltenen Ergebnisse, d.h. Umsatz, Ausbeute und Selektivität, vergleichen zu können, wurde vorher geklärt, welche Aussagekraft diesen Daten zukommt. Daher wurden Reproduzierbarkeitsmessungen unter jeweils gleichen Betriebsbedingungen durchgeführt. Diese Versuche gestalteten sich insofern als schwierig, weil in den meisten Fällen durch die Pulsaufgabe eine Änderung des Katalysators verbunden ist. Somit erhält man ein instationäres Meßsystem, in welchem reproduzierbare Bedingungen schlechter als bei kontinuierlicher Fahrweise zu realisieren sind. Deswegen wird an drei Beispielen aufgezeigt, wo die Grenzen der Reproduzierbarkeit in diesem speziellen Fall liegen.

Die beispielhaft aufgeführten Reproduktionsmessungen lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Es ist zu unterscheiden, ob die Durchführung an einer oder an verschiedenen Katalysatorchargen erfolgte. Zunächst wird der erste Fall eingehender betrachtet.

In den Abbildungen 6 bis 10 sind für Buten-(1) und cis-Buten-(2)

die Produktverteilungen in Abhängigkeit von der Pulszahl dargestellt. Es handelt sich hierbei um Pulse von mit Helium verdünntem Buten, die in einen Trägerstrom aus Helium aufgegeben wurden. Bei Betrachtung des Umsatzverhaltens von Buten-(1) bei einer Temperatur von 698 K zeigen sich keine prinzipiellen Abweichungen (Abbildungen 6 und 7), allerdings ist im Wiederholungsfalle eine schnellere Abnahme des Umsatzes mit der Pulszahl erkennbar. Auch im Selektivitäts- und Ausbeuteverhalten von CO, CO_2 und MSA ist Übereinstimmung festzustellen; die Abweichungen liegen bei etwa 10%, was aufgrund der experimentellen Genauigkeit zu erwarten ist.

Werden zwei gemessene Produktverteilungen bei Einsatz von cis-Buten-(2) in den Abbildungen 8 und 9 miteinander verglichen, so wird nahezu das gleiche Ergebnis wie im Falle der Buten-(1)-Oxidation festgestellt; auch hier nimmt der Umsatz bei der Wiederholungsmessung etwas schneller ab. Selektivität und Ausbeute von CO_2 und MSA in Abbildung 8 und 9 erreichen Abweichungen, die unterhalb von 10% liegen. Doch muß hierzu bemerkt werden, daß für CO der erste Puls große Unterschiede sowohl in der Selektivität als auch in der Ausbeute aufweist. Im weiteren Verlauf ergibt sich jedoch mit ansteigender Pulszahl wieder eine gute Übereinstimmung der beiden Untersuchungen.

Die Gegenüberstellung der Produktverteilungen von Versuchen, die an verschiedenen Katalysatorchargen durchgeführt wurden, liefert dagegen ein etwas anderes Bild (Abbildungen 10 und 20). Der Umsatz ist zwar gleich groß, jedoch betragen die Abweichungen der Ausbeuten bzw. Selektivitäten für CO, CO_2 sowie Methacrolein (MC) und Furan (F) deutlich mehr als 10%. Allerdings sind die Kurvenverläufe, außer für Methacrolein, einander sehr ähnlich.

Zusammenfassend bleibt zur Reproduzierbarkeit festzuhalten, daß bei gleicher Katalysatorcharge bei Wiederholungsversuchen vergleichbare Ergebnisse in qualitativer und quantitativer Hinsicht erhalten wurden. Die quantitativen Werte sind mit der Ungenauigkeit durch den Analysenfehler behaftet. Bei Verwendung unterschiedlicher Katalysatorchargen erhöhen sich zwar diese Ungenauigkeiten bezogen auf die Ausbeuten bzw. Selektivitäten der ein-

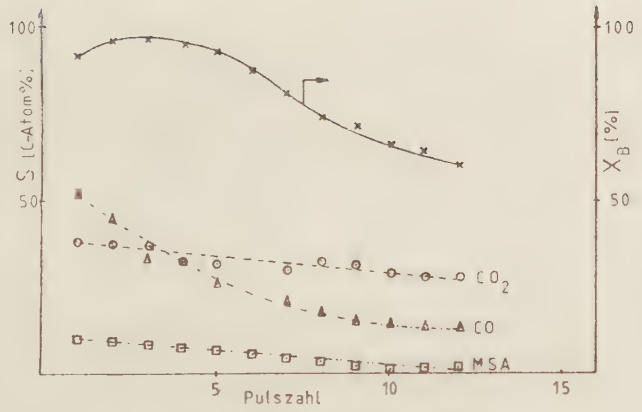


Abb.6: Reproduzierbarkeitsuntersuchung
Buten-(1)/Helium (698 K)
1.Versuchsreihe

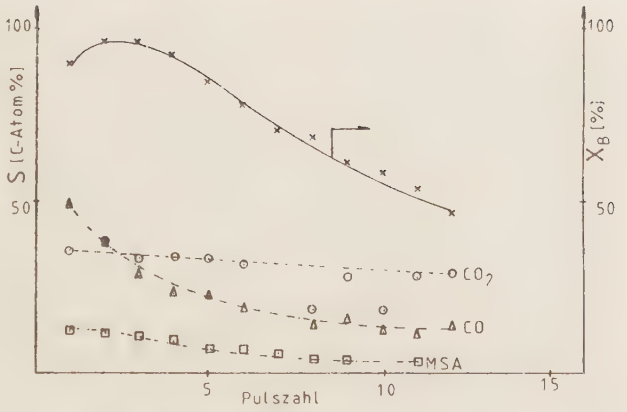
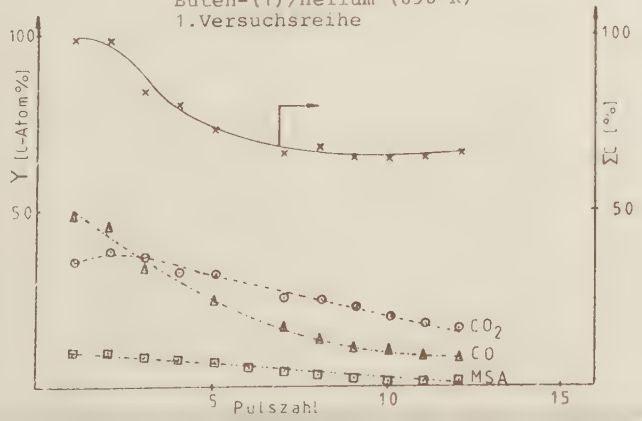
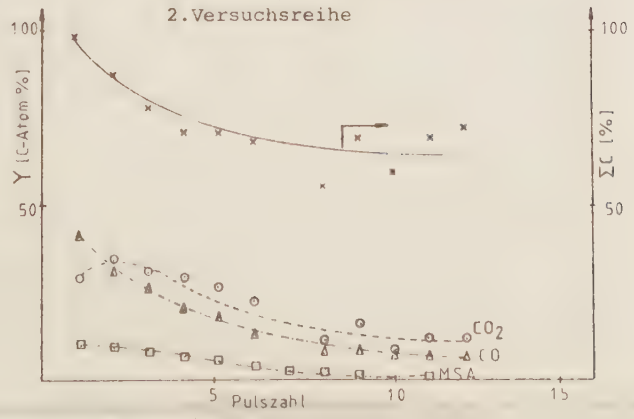


Abb.7: Reproduzierbarkeitsuntersuchung
Buten-(1)/Helium (698 K)
2.Versuchsreihe





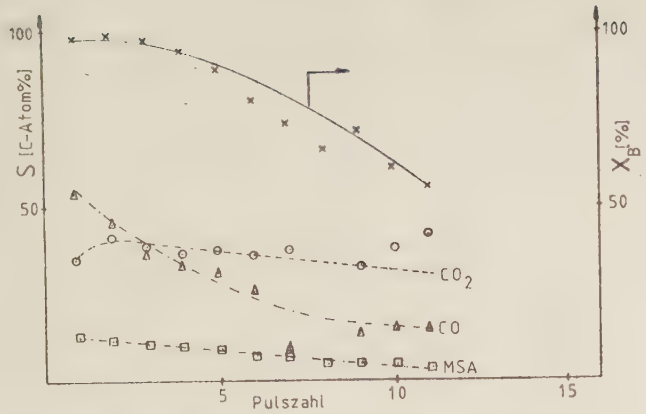
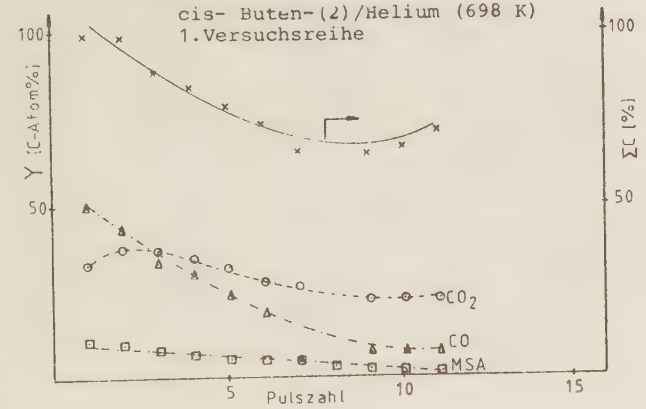


Abb.8: Reproduzierbarkeitsuntersuchung
cis- Buten-(2)/Helium (698 K)
1.Versuchsreihe



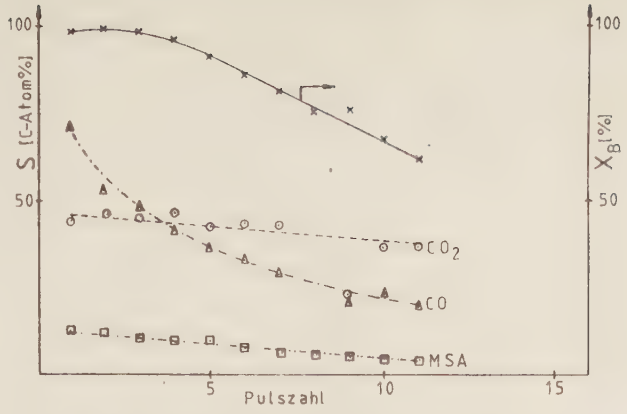
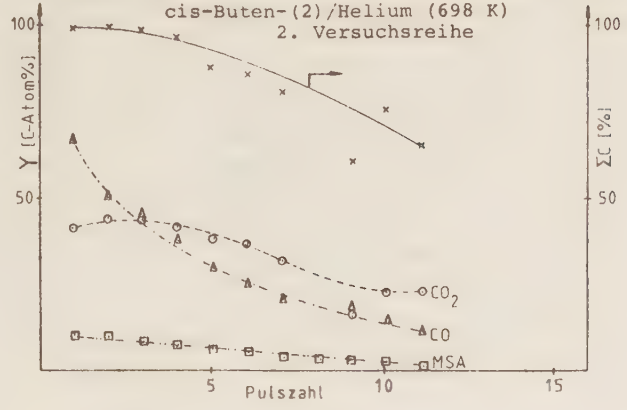


Abb.9: Reproduzierbarkeitsuntersuchung
cis-Buten-(2)/Helium (698 K)
2. Versuchsreihe



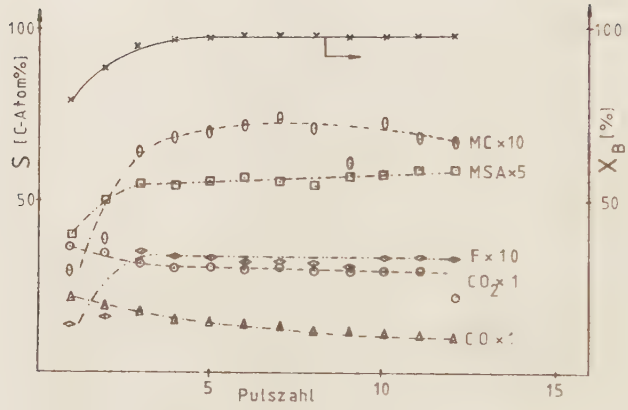
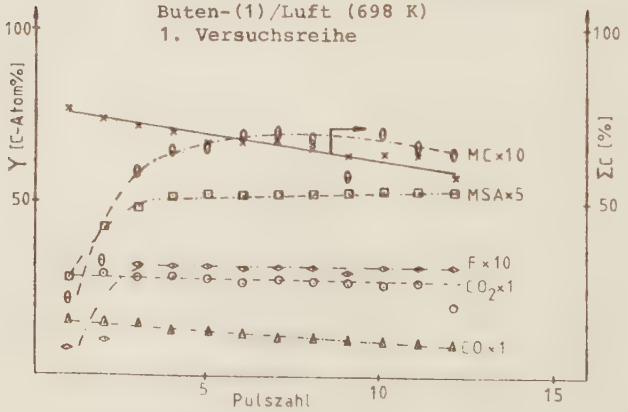


Abb.10: Reproduzierbarkeitsuntersuchung
Buten-(1)/Luft (698 K)
1. Versuchsreihe



zelnen Produkte, ihre qualitative Abhängigkeit bleibt jedoch erhalten.

6.2. Ergebnisse über den Reaktionsverlauf bei gepulster Reaktionsführung

Durch Wahl verschiedener Reaktions- und Vorbehandlungsbedingungen, die einleitend besprochen werden, werden unterschiedliche Produktverteilungen erhalten. Im folgenden wird auf die Abhängigkeit des Umsatzes, der Ausbeute und der daraus resultierenden Selektivität von der Zahl der aufeinanderfolgenden Butenpulse, die in Abwesenheit und Gegenwart von Luft über den Katalysator gegeben wurden, näher eingegangen.

6.2.1. Reaktionsbedingungen und experimentelle Zielsetzungen

Die für die verschiedenen durchgeführten Experimente angewandten Bedingungen sind in Tabelle 12 zusammengefaßt. Während die Versuchsreihen 1, 2, 3, 4c und 5 sich mit dem Einfluß der verschiedenen Sauerstoffarten wie Gittersauerstoff und irreversibel adsorbierten Sauerstoff sowie Gasphasensauerstoff und locker adsorbierten Sauerstoff, auf Umsatz, Ausbeute und Selektivität befassen, werden bei den restlichen Versuchsreihen die Reaktionsbedingungen geändert, was im weiteren noch genauer spezifiziert werden wird. Mit Ausnahme der Versuchsreihe 8, die bei einem Druck von 1 bar erfolgte, wurden alle übrigen Versuche bei 3.2 bar durchgeführt.

Zur Untersuchung des Einflusses von irreversibel am Katalysator adsorbiertem Sauerstoff und von Gittersauerstoff auf das Produktspektrum der Buten-(1)-Oxidation (siehe Abschnitt 6.2.2.) wurden Buten-(1)/Helium-Pulse in den Heliumstrom auf den Standardkatalysator (Versuchsreihe 1) aufgegeben.

Um die zusätzliche Wirkung des Gasphasensauerstoffs auf Umsatz, Ausbeute und Selektivität zu beobachten, wurden Buten-(1)/Luft-

Pulse in einen Heliumstrom auf den Standardkatalysator (Versuchsreihe 2), was in Abschnitt 6.2.3. dargestellt ist, sowie außerdem Buten-(1)/Helium-Pulse in einen Luftstrom (Versuchsreihe 4c) aufgegeben, so daß der Katalysator immer im reoxidierten Zustand vorliegt (Abschnitt 6.2.5.).

In Abschnitt 6.2.4. wurde der Einfluß des reversibel am Katalysator adsorbierten Sauerstoffs auf das Produktspektrum näher untersucht (Versuchsreihe 3), indem Buten-(1)/Helium-Gemische über den "oxidierten" Katalysator in einen Heliumstrom gepulst wurden.

Ziel der Versuchsreihe 5, die in Abschnitt 6.2.6. aufgeführt wird, ist der direkte Vergleich innerhalb einer Versuchsreihe zwischen der Wirkung des irreversibel adsorbierten und des Gittersauerstoffs und der Wirkung des vollständig reoxidierten Katalysators. Es sollte hiermit also eine direkte Unterscheidung der beiden Sauerstoffarten (Gasphasensauerstoff/Gittersauerstoff) aufgrund der auftretenden Produktspektren möglich sein. Die praktische Durchführung der Versuchsreihe 5 erfolgte in der Weise, daß Buten-(1)/Helium-Pulse abwechselnd in einen Heliumstrom (irreversibel adsorbierter Sauerstoff und Gittersauerstoff) und in einen Luftstrom (Gasphasensauerstoff) über den Katalysator gegeben wurden.

Mit der Versuchsreihe 6 (Abschnitt 6.2.7.), in der die in einem Puls enthaltene Menge an Buten-(1) variiert wurde, sollte überprüft werden, inwieweit Umsatz, Ausbeute und Selektivität von dieser veränderten Menge an Buten-(1) pro Puls, dessen Variationsbreite in Tabelle 12 zusammengestellt ist, abhängig ist.

Um Aussagen über die Weiterreaktion auftretender Zwischenprodukte machen zu können, wurden sowohl verschiedene der bekannten Zwischenprodukte pulsförmig aufgegeben (Versuchsreihe 7), wobei die Ergebnisse in Abschnitt 6.2.8. festgehalten werden, als auch außerdem Buten-(1)/Helium-Gemische in einem Luftstrom mit unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten gepulst, was schon im Abschnitt 6.2.5. dargestellt ist (Versuchsreihe 4a, 4b, 4d).

Tabelle 12: Bedingungen

(*Definition der Begriffe "Standard" und "oxidiert" vergleiche Abschnitt 4.2.2.)

Vers.Nr.	Reaktand	Katalysator *	Trägergas	Mole pro Puls	Temperatur/K	Verweilzeit/s
1	Buten-(1)/He	Standard	Helium	$2.5 \cdot 10^{-7}$	623-723	0.4
2	Buten-(1)/Luft	Standard	Helium	$2.5 \cdot 10^{-7}$	623-723	0.4
3	Buten-(1)/He	Oxidiert	Helium	$2.5 \cdot 10^{-7}$	648-723	0.4
4	Buten-(1)/He	Oxidiert	Luft	$2.5 \cdot 10^{-7}$	623-723	a) 1.25 b) 0.8 c) 0.4 d) 0.2
5	Buten-(1)/He	Standard	Helium alternierend mit Luft	$2.5 \cdot 10^{-7}$	623-723	0.4
6	Buten-(1)/Luft	Standard	Helium	$1.7 \cdot 10^{-7}$ $2.5 \cdot 10^{-7}$ $3.3 \cdot 10^{-7}$ $4.2 \cdot 10^{-7}$	623-698	0.4
7	cis-Buten-(2)/He trans-Buten-(2)/He Butadien Furan	Standard	Helium	$2.5 \cdot 10^{-7}$	623+673 673 " "	0.4
8	Buten-(1)	Stationäre Fahrweise mit $2.5 \cdot 10^{-7}$ Mole Buten-(1) in 2 ml Luft (0.3 Vol.%)			623-723	a) 0.5 b) 1.25

Und letztlich diente Versuchsreihe 8 (siehe Abschnitt 6.2.9.) dazu, die Ergebnisse der Pulsfahrweise und kontinuierlichen Fahrweise der Oxidationsreaktion miteinander vergleichen zu können. Daher wurden die stationären Versuche bei ähnlichen Bedingungen wie die Untersuchungen bei pulsierender Fahrweise durchgeführt (siehe Tabelle 12).

Schließlich wurde versucht Buten-(1) bei einer Temperatur von 673 K mit einem nicht vorbehandelten technischen Katalysator, d.h. ohne vorangegangene Temperierung in Gegenwart von Luft bei 723 K, unter Ausschluß von Gasphasensauerstoff zu oxidieren. Es zeigte sich, daß durch den ersten Puls nur Spuren von CO_2 entstanden und bei weiteren Pulsen überhaupt keine Umsetzung des Butens zu sauerstoffhaltigen Produkten erfolgte.

6.2.2. Die Wirkung von irreversibel am Katalysator adsorbierten Sauerstoffs und des Gittersauerstoffs auf den Reaktionsablauf

Durch die Art der Vorbehandlung des Katalysators mit Luft (siehe Tabelle 12/Versuchsreihe 1) befindet sich dieser zuerst in einem oxidierten Zustand, während durch den an diese Behandlung anschließenden Spülvorgang mit Helium Gasphasensauerstoff sowie eventuell locker auf der Katalysatoroberfläche adsorbierter Sauerstoff entfernt wird. Daher sollte bei der folgenden pulsweisen Aufgabe von Buten-(1)/Helium-Gemischen nur noch Gittersauerstoff und irreversibel am Katalysator adsorbierter Sauerstoff für die Oxidationsreaktion zur Verfügung stehen. Auf diese Art und Weise sollte die Wirkungsweise dieser beiden Sauerstoffarten auf die Produktverteilung näher charakterisiert werden können.

Zu den in Abbildung 11 bis 16 dargestellten Ergebnissen ist vorgreifend noch eine Erläuterung zu den auftretenden Massendefiziten und deren Auswirkung der eigentlichen Beschreibung der Meßergebnisse voranzustellen. Aufgrund von Bilanzgründen sollte natürlich die Selektivität einer Komponente zunehmen, wenn die anderen kleiner werden. Daß dieses Verhalten nicht immer zutreffend ist, kann

auf zwei grundsätzlich auftretende Probleme zurückgeführt werden. Denn erstens adsorbiert, wie schon in Abschnitt 6.1.4. dargelegt wurde, ein Teil des aufgegebenen Butens bzw. der Zwischenprodukte auf dem Katalysator, so daß die Massenbilanz, besonders bei den niedrigen Temperaturen (623 und 648 K), nicht 100% erreicht. Weiterhin verringert sich bei kleineren Umsätzen die Genauigkeit der Bestimmung von CO und CO_2, so daß der Fehler für die Berechnung von Ausbeute und Selektivität zunimmt.

Der gemessene Verlauf von Umsatz, Ausbeute und Selektivität der verschiedenen Produkte ist in Abhängigkeit von der Zahl der aufgegebenen Butenpulse, d.h. also zunehmender Sauerstoffverarmung des Katalysators, in den Abbildungen 11 bis 15 dargestellt. Es werden hauptsächlich CO_2, CO und MSA erhalten. Nicht aufgeführt sind in den Abbildungen die Nebenprodukte wie Furan und Methacrolein, deren Selektivität bei 673 K zwischen 1 bis 1.5% liegt, bei höheren Temperaturen werden noch kleinere Werte erhalten. In Spuren treten jeweils außerdem noch Crotonaldehyd, Essigsäure und Propionsäure auf.

Der Umsatz - Maß für die Aktivität des Katalysators - nimmt mit steigender Pulszahl zunächst zu, um dann stetig abzufallen. Das Maximum, das jeweils beim zweiten bis vierten Puls liegt, tritt mit höheren Temperaturen deutlicher hervor; hierauf wird in der Diskussion noch eingehender eingegangen. Mit Erhöhung der Pulszahl weisen die Ausbeuten aller in den Abbildungen 11 bis 15 dargestellten Produkte abnehmende Werte auf. So nimmt die Ausbeute von CO_2 mit steigender Pulszahl - außer bei einer Temperatur von 673 K - linear ab, während sich dagegen das Verhalten der Ausbeute von CO und MSA in zwei Abschnitte unterteilen läßt. Anfänglich ist ein steiler Abfall der Ausbeute parallel zur Pulszahl festzustellen, der danach verflacht. Während der ersten Pulse erreicht die Ausbeute von CO höhere Werte als CO_2, was sich aber mit steigender Pulszahl wieder zugunsten von CO_2 verlagert. Bei Vergleich der Selektivitäten zwischen CO_2 und CO sowie MSA können deutlich verschiedene Verhaltensweisen der genannten Produkte in Abhängigkeit von der Pulszahl den Abbildungen 11 bis 15 entnommen werden. Bei

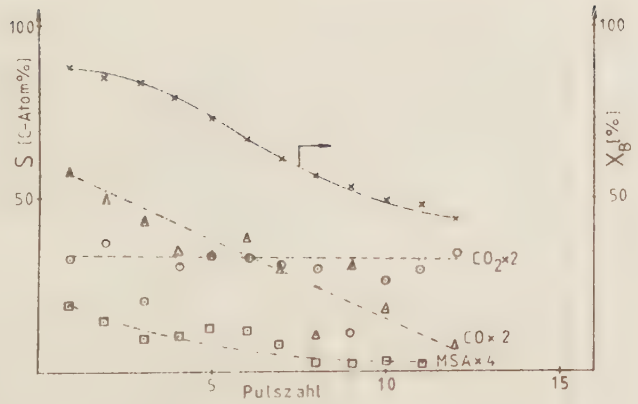


Abb.11: Buten-(1)/Helium (623 K)

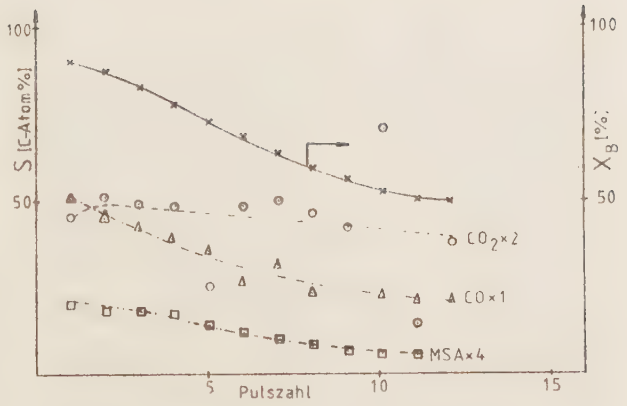
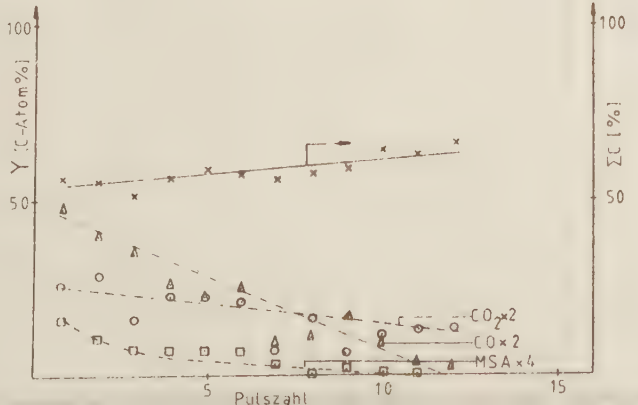
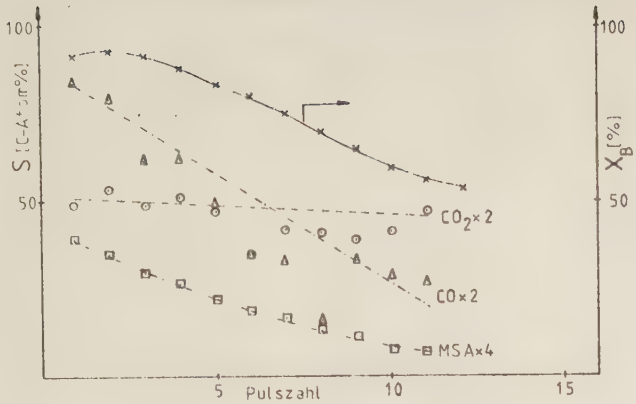


Abb.12: Buten-(1)/Helium (648 K)





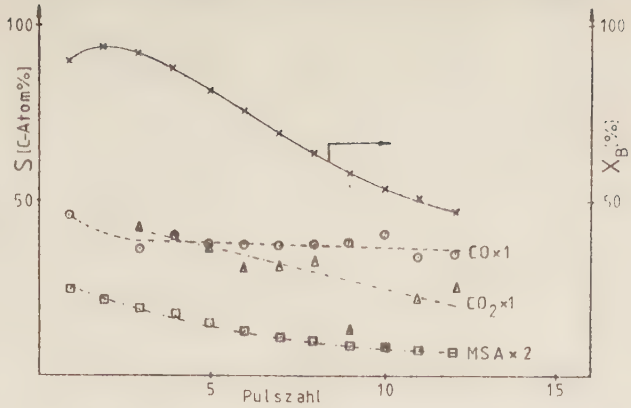


Abb.13: Buten-(1)/Helium (673 K)

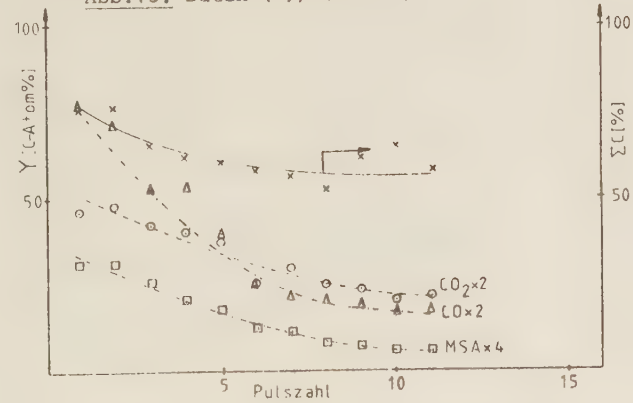
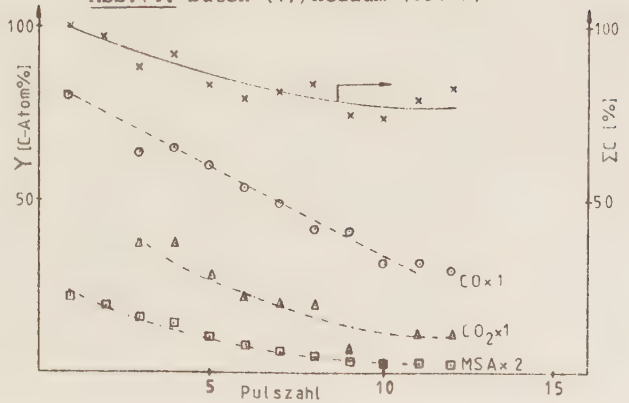


Abb.14: Buten-(1)/Helium (698 K)



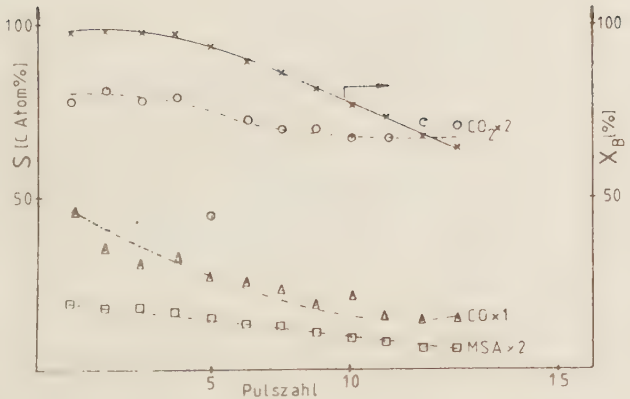
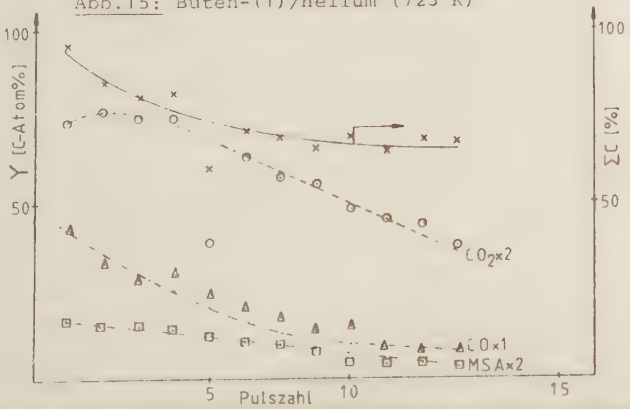


Abb.15: Buten-(1)/Helium (723 K)



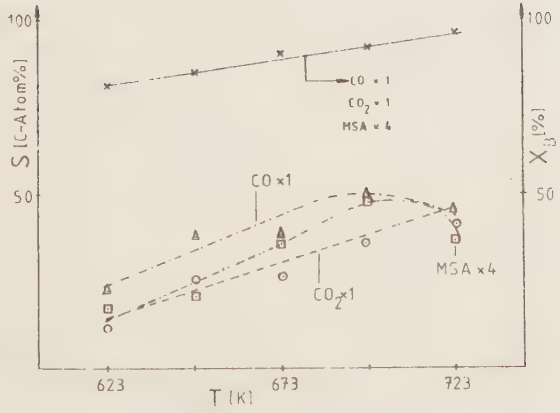
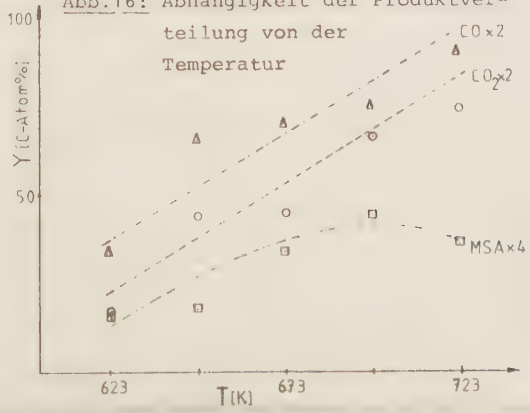


Abb.16: Abhängigkeit der Produktverteilung von der Temperatur



konstanter Temperatur verringert sich mit steigender Pulszahl die Selektivität an CO und MSA, während die CO_2-Selektivität so gut wie konstant bleibt.

Die Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung zeigt die Abbildung 16. Die für diese Abbildung herangezogenen Werte von Umsatz, Ausbeute und Selektivität beziehen sich auf eine bestimmte Menge an Sauerstoff (1 bis $1.6 \cdot 10^{-6}$ Mole Sauerstoff), die dem Katalysator durch Reaktion mit dem aufgegebenen Kohlenwasserstoff entzogen worden ist. Mit einer Temperatursteigerung ist auf jeden Fall eine Erhöhung der Aktivität des Katalysators verbunden. Unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung läßt sich eine Aktivierungsenergie von 46 KJ/mol abschätzen. Der Einfluß der Aktivitätssteigerung durch die Temperaturerhöhung auf das Ausbeute- und Selektivitätsverhalten der verschiedenen Produkte macht sich derart bemerkbar (Abbildung 16), daß Ausbeute und Selektivität von CO und CO_2 mit steigender Temperatur größer werden. Gleichfalls wächst auch die Ausbeute und Selektivität von MSA bis 698 K, erreicht aber ab 723 K wieder kleinere Werte als bei 698 K. Für CO tritt innerhalb des Temperaturbereiches von 623 bis 723 K eine Ausbeutesteigerung von 17% auf 45% auf, während die Ausbeute an CO_2 auf 40% anwächst. Die Ausbeute an MSA nimmt innerhalb des Temperaturbereiches von 623 bis 698 K von 4% auf 11% zu, um anschließend bei 723 K auf 9% abzufallen.

Zusammenfassend kann mit zunehmender Sauerstoffverarmung, die aufgrund der Reaktion mit Buten-(1) auftritt, eine Abnahme der Aktivität des Katalysators verbunden mit einer Abnahme der Selektivität an MSA beobachtet werden. Eine Temperatursteigerung bewirkt sowohl eine Zunahme der Aktivität des Kontaktes als auch der Selektivität an MSA. CO und CO_2 nehmen gleichfalls mit der Temperatur zu.

6.2.3. Beeinflussung des Produktspektrums durch den Gasphasensauerstoff

Die Vorbehandlung des Katalysators erfolgte in der gleichen Weise

wie bei Durchführung der ersten Meßreihe. Durch Aufgabe von Buten/Luft-Pulsen statt Buten/Helium-Pulsen sollte während der Reaktion der Katalysator zumindestens teilweise reoxidiert werden; d.h. Sauerstoff der von der Oberfläche oder aus dem Gitter verbraucht wurde, sollte ersetzt werden. Es sollte sich somit ein quasi-stationärer Zustand des Katalysators einstellen, der zu einer konstanten Aktivität und Produktverteilung führt. Auch bei dieser Art der Versuchsdurchführung wurde keine vollständige Massenbilanz erhalten. Diese ist allerdings unabhängig von der Anzahl der aufgegebenen Pulse, und verbessert sich, sobald die Temperatur gesteigert wird.

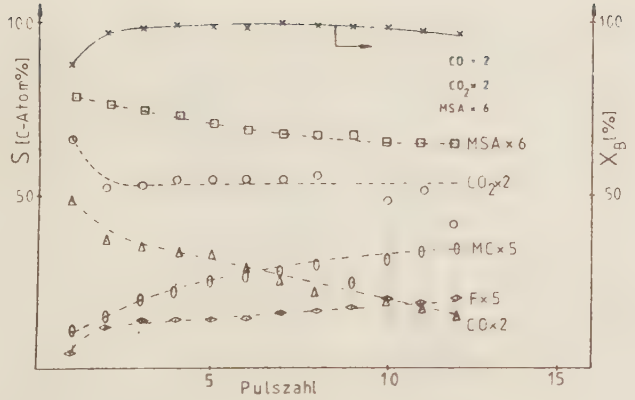
Die durch diese Verfahrensweise erhaltenen Umsätze und Produktverteilungen sind in Abhängigkeit von der Pulszahl in den Abbildungen 17 bis 21 dargestellt. Zusätzlich zu CO, CO_2 und MSA entstehen auch noch Furan und Methacrolein in wesentlichen Anteilen, während Propionsäure, Essigsäure und Crotonaldehyd, die auch in Abwesenheit von Gasphasensauerstoff entstanden, nicht in größeren Mengen gebildet werden. Der Umsatz erreicht erwartungsgemäß nach einigen Pulsen konstante Werte. Eine Ausnahme von diesem Verhalten stellten die Versuche bei 623 K, der niedrigsten angewandten Temperatur, dar: hier sinkt der Umsatz (Abbildung 17) auch noch nach 10 Pulsen.

Da der Umsatz in den meisten Fällen über 90% liegt, entspricht die Ausbeute nahezu der Selektivität der einzelnen Produkte. Ausbeute und Selektivität von CO fallen mit der Pulszahl zunächst leicht ab, um dann allmählich konstante Werte anzunehmen. Die Einstellung konstanter Ausbeuten und Selektivitäten geht um so schneller, je höher die Temperatur liegt. Im Falle von CO_2 kann dagegen bei Aufgabe von Buten-(1)-Pulsen festgestellt werden, daß Ausbeute und Selektivität unabhängig von der Pulszahl sind und konstant bleiben. Nur bei 723 K (Abbildung 21) ist bis zum 7. Puls eine abfallende Tendenz bemerkbar, während dafür eine Steigerung der Ausbeute und Selektivität von MSA bis zur gleichen Pulszahl zu erkennen ist. Das Verhältnis von CO/CO_2 ist bei Durchführung mit Luft in den Pulsen kleiner als 1.

Selektivität und Ausbeute an MSA zeigen mit zunehmender Pulszahl abnehmende Tendenz bis zu Temperaturen von 648 K. Gleichzeitig nehmen bis zu dieser Temperatur die Ausbeute und Selektivität von Methacrolein und Furan während der ersten Pulse zu, um anschließend einen konstanten Verlauf aufzuweisen. Bei höheren Temperaturen als 648 K können MSA-Ausbeuten als auch MSA-Selektivitäten mit leicht steigender Tendenz in Abhängigkeit von der Pulszahl beobachtet werden, um dann konstante Werte zu erreichen. Auch die Ausbeute und Selektivität von Methacrolein und Furan erreichen bei diesen Temperaturen nach einem kurzem Anstieg ein konstantes Niveau.

Die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes der Produktverteilung, die jeweils dem quasi-stationären Bereich entnommen ist, wird aus der Abbildung 22 ersichtlich. Während der Umsatz nur wenig mit der Temperatur wächst (von 96% auf 98% innerhalb des Temperaturbereiches von 623 bis 723 K), nehmen Ausbeute bzw. Selektivität an CO und CO_2 mit Temperaturerhöhung zu; ein vergleichbares Ergebnis wurde bei den Untersuchungen mit Gittersauerstoff plus irreversibel adsorbierten Sauerstoff gefunden. Die Ausbeute an CO bewegt sich innerhalb des Temperaturbereiches von 623 bis 723 K von 12 nach 26 C-Atom%, während die CO_2-Ausbeute von 25 C-Atom% bei 623 K auf 60 C-Atom% bei 723 K ansteigt. MSA erreicht schon bei 648 K eine maximale Ausbeute von 12 C-Atom%, um dann bis auf 4 C-Atom% bei 723 K abzunehmen. Sowohl Furan- als auch die Methacrolein-Ausbeute weisen in Abhängigkeit von der Temperatur fallende Tendenzen von 3 auf 1.5 C-Atom% bzw. von 5 auf 2 C-Atom% auf. Insgesamt gesehen ergibt sich also eine Zunahme der unselektiven Reaktionsprodukte CO und CO_2, wenn es zu einer Temperaturerhöhung oberhalb von 648 K kommt.

Abschließend betrachtet erreicht die Selektivität von MSA schon bei 648 bis 673 K einen maximalen Wert, während CO und CO_2 weiter mit der Temperatur ansteigen. Es tritt so gut wie keine Abhängigkeit der Umsätze sowie der Produktverteilung von der Pulszahl auf.



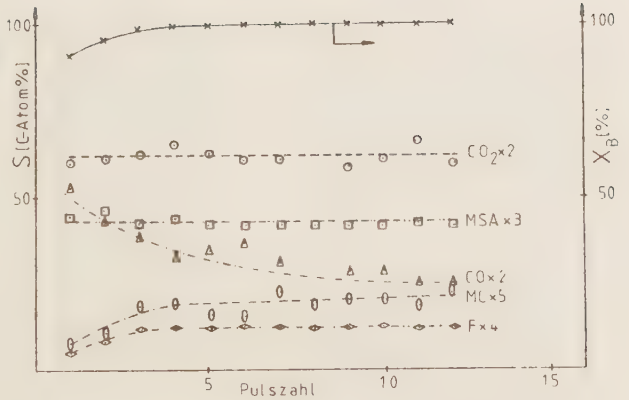


Abb.17: Buten-(1)/Luft (623 K)

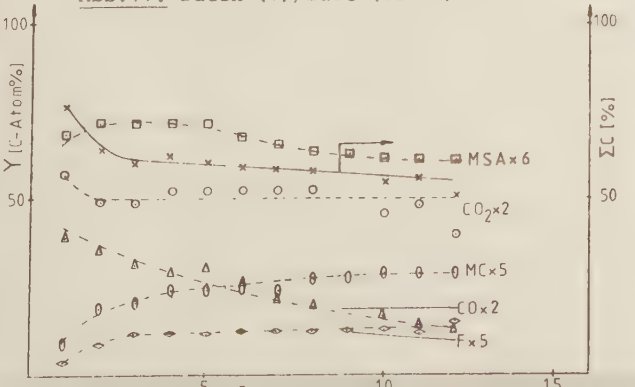
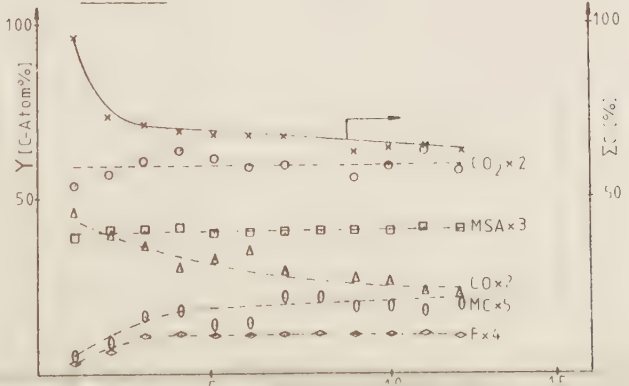


Abb.18: Buten-(1)/Luft (648 K)



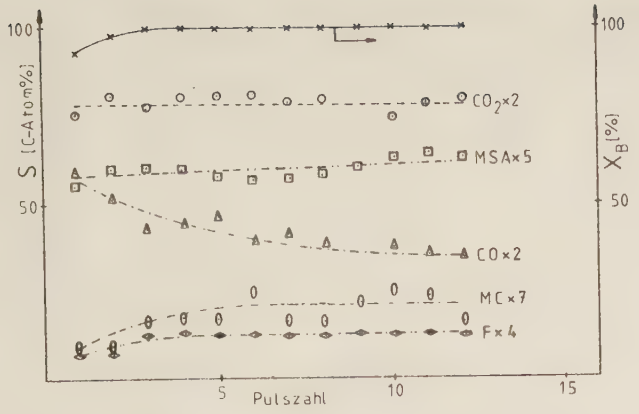


Abb.19: Buten-(1)/Luft (673 K)

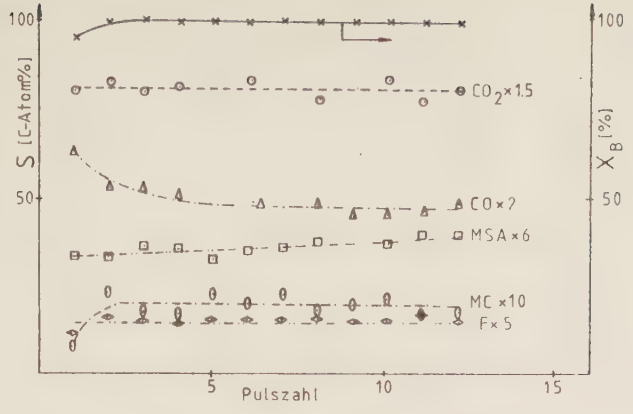
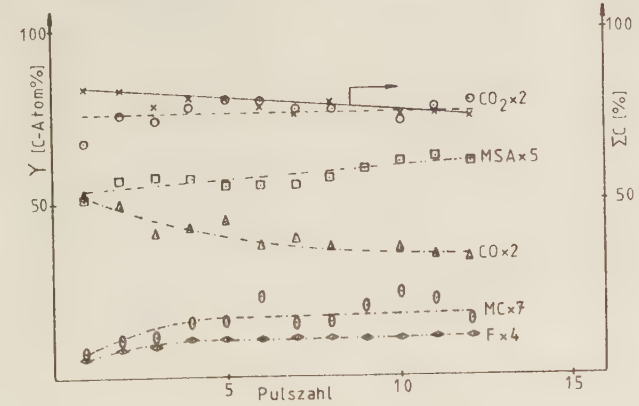
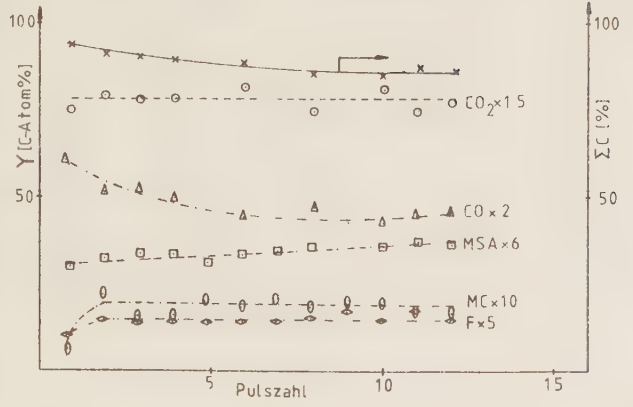


Abb.20: Buten-(1)/Luft (698 K)





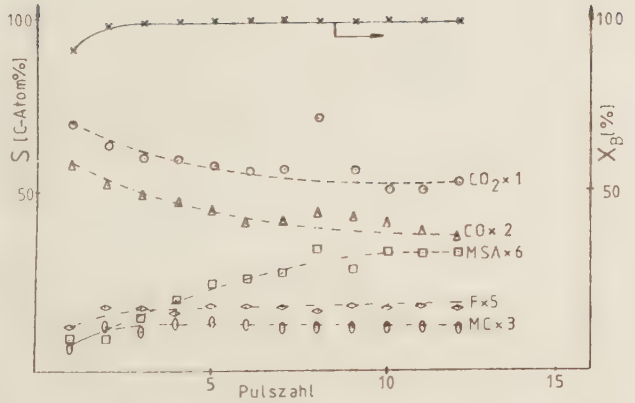


Abb.21: Buten-(1)/Luft (723 K)

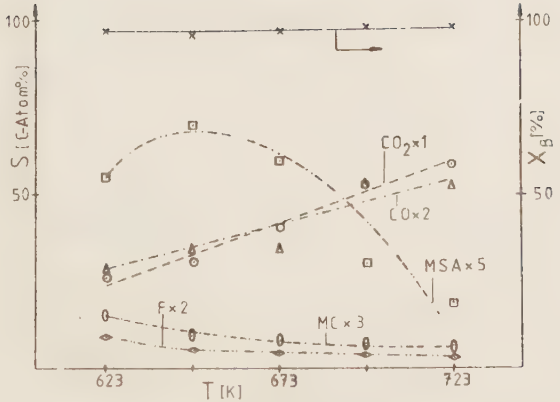
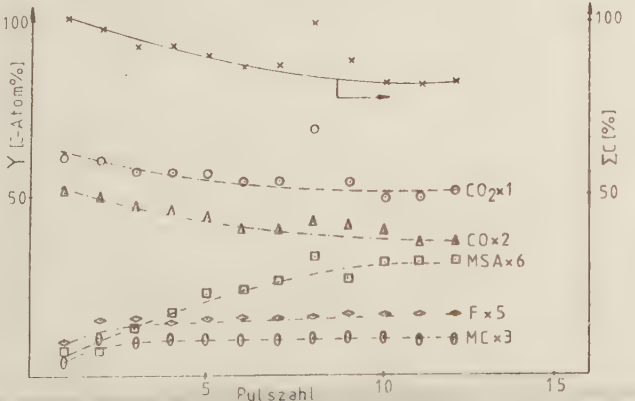
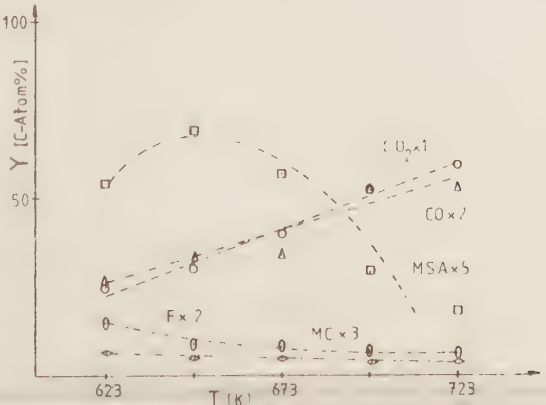


Abb.22: Abhängigkeit der Produktverteilung von der Temperatur





6.2.4. Die Wirkung von Gasphasensauerstoff und reversibel gebundenen Oberflächensauerstoff sowie Gittersauerstoff auf den Reaktionsablauf

Im vorliegenden Fall wurde die Katalysatorschüttung im Anschluß an die Vorbehandlung mit Luft nicht mehr mit Helium gespült, sondern sofort anschließend mit Buten-(1)/Helium-Pulsen beaufschlagt. Daher sollte anfangs Gasphasensauerstoff, der noch im Leerraumvolumen des Reaktors enthalten ist, wirksam werden, was sich durch teilweise Reoxidation des Katalysators bemerkbar machen sollte. Außerdem verbleibt gegebenenfalls noch ein Teil des möglicherweise reversibel adsorbierten Oberflächensauerstoffs auf dem Katalysator, und erst nachdem dieser durch Reaktion mit dem Kohlenwasserstoff abreagiert ist, wird bei der Oxidation auf den Gittersauerstoff zurückgegriffen. Wiederum kann wie bei den beiden ersten Versuchsreihen keine vollständige Massenbilanz aus den schon erwähnten Gründen erreicht werden.

Wie in den Abbildungen 23 bis 27 dargestellt ist, treten als Produkte CO, CO_2 und MSA in größeren Mengen auf. Weiterhin entstehen beachtliche Anteile an Methacrolein, während Furan maximal eine Selektivität von 1.5% erreicht, und andere Produkte wie Propionsäure, Essigsäure und Crotonaldehyd nur noch als Spuren nachgewiesen werden konnten. Zu den aufgeführten Werten von CO ist zu sagen, daß die Angaben nicht so genau zu ermitteln waren, wie bei den übrigen Produkten. Durch den hohen Gehalt an Stickstoff bei den Analysen konnte CO nur noch als Aufsetzer integriert werden, was natürlich größere Fehlerquellen in sich birgt, als bei der Eichung angegeben worden ist. Aus diesen Gründen ist CO bei den Temperaturen 648 K und 673 K nicht aufgeführt, weil die entstandenen Mengen an CO zu klein sind, um eine ausreichend genaue Analyse durchführen zu können.

In Abhängigkeit von der Anzahl der Buten-(1)/Helium-Pulse wird die Aktivität des Katalysators zunächst größer, wie den Abbildungen 23 bis 26 zu entnehmen ist, um nach Durchlaufen eines Maximums wieder kleinere Umsatzwerte anzunehmen. Dieses erhöhte Aktivitäts-

niveau tritt bei 723 K in einer deutlich längeren Phase auf als bei den niedrigen Temperaturen. Nach Durchlaufen des Aktivitätsmaximums dürfte dann "locker gebundener" Sauerstoff erschöpft sein und Gittersauerstoff abgebaut werden. Anhand der Abbildungen 23 bis 26 ist ersichtlich, daß die Ausbeute der Produkte CO, CO_2, MSA und Methacrolein mit steigender Pulszahl fällt. Dagegen verhält sich die Selektivität der einzelnen Produkte hinsichtlich der Pulszahl unterschiedlich. Während in Abhängigkeit von der Pulszahl Methacrolein im Rahmen der auftretenden Ungenauigkeiten als konstant angesehen werden kann, erreicht die Selektivität von CO und CO_2 erst nach Durchlaufen einer abnehmenden Phase konstante Werte. Die MSA-Selektivität weist nach Erreichen eines kleinen Maximums (2. Puls) konstant abnehmende Tendenz auf.

In Abbildung 27 ist die Temperaturabhängigkeit von Ausbeute und Selektivität für eine Menge von 1.5 bis $1.7 \cdot 10^{-6}$ Mole an abreagiertem Sauerstoff dargestellt. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Ausbeute an CO von 5 auf 23 C-Atom% und an CO_2 von 5 auf 33 C-Atom%. Die maximale Ausbeute von MSA wird bei 698 K mit 11 C-Atom% erreicht, wobei eine weitere Temperatursteigerung auf 723 K eine Abnahme der Ausbeute auf 8.1 C-Atom% bewirkt. Im Falle von Methacrolein ist mit einer Temperaturerhöhung eine Ausbeuteerniedrigung von 4 auf 1 C-Atom% verbunden, was auf eine Durchoxidation zu CO_2 zurückgeführt werden könnte.

Schon anhand eines Vergleiches mit der Produktverteilung der Versuchsreihe 1, bei der kein Methacrolein auftritt, ist ersichtlich, daß nicht nur der Gittersauerstoff bei dieser Art der Durchführung eine Rolle spielt, da Methacrolein in relativ großen Anteilen auftritt. Ein ähnlicher Hinweis findet sich bei Betrachtung der Aktivität des Katalysators, da diese sich zuerst ähnlich wie bei Abwesenheit von Gasphasensauerstoff verhält, d.h. konstantes Umsatzverhalten, dem eine Phase folgt, die derjenigen gleicht, wenn nur Gittersauerstoff in den Kohlenwasserstoff eingebaut wird. Weiterhin ist festzustellen, daß der Absolutwert für die Aktivität, außer bei 723 K, kleinere Beträge erreicht als bei den vorangegangenen Versuchsreihen.

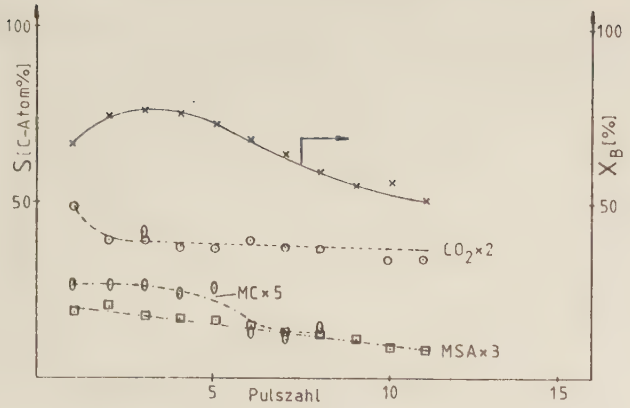


Abb.23: Oxidierter Katalysator
Buten-(1)/Helium (648 K)

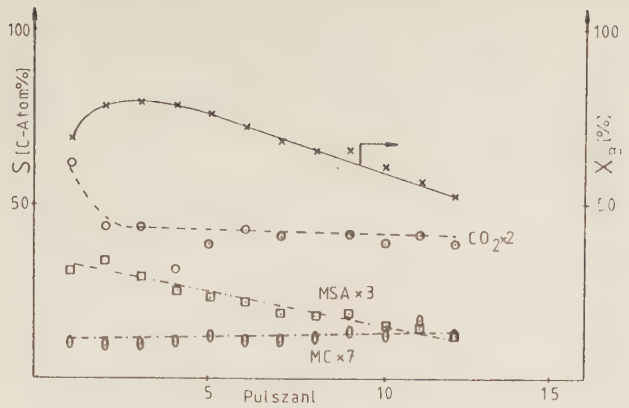
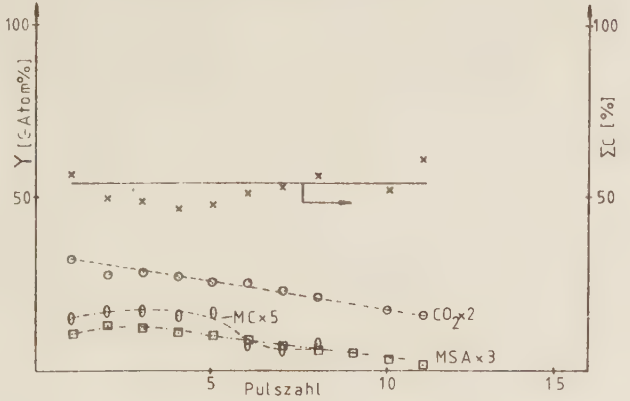
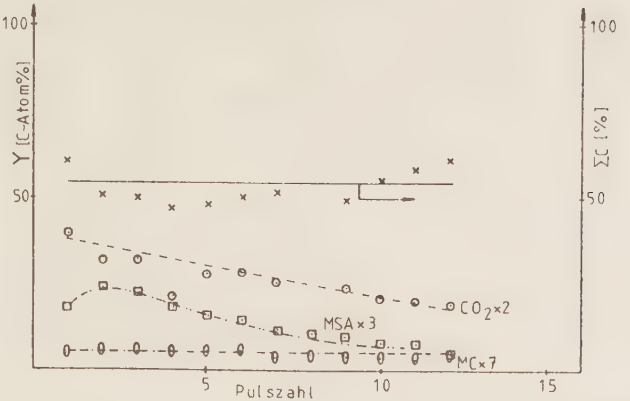


Abb.24: Oxidierter Katalysator
Buten-(1)/Helium (673 K)





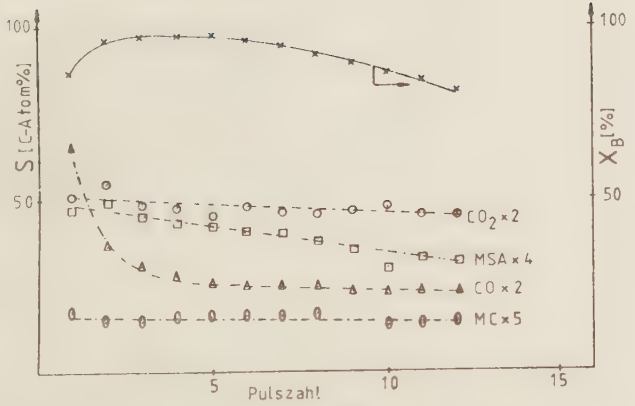


Abb.25: Oxidierter Katalysator
Buten-(1)/Helium (698 K)

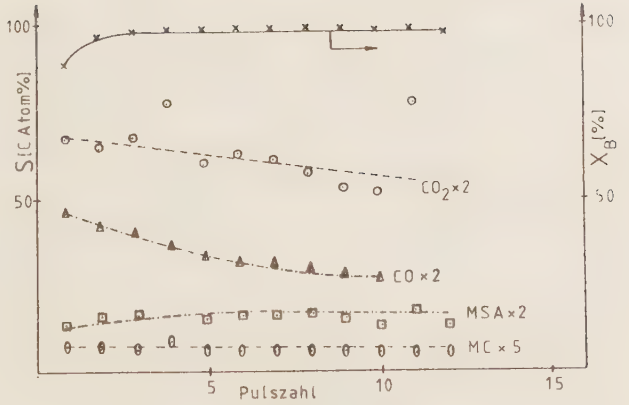
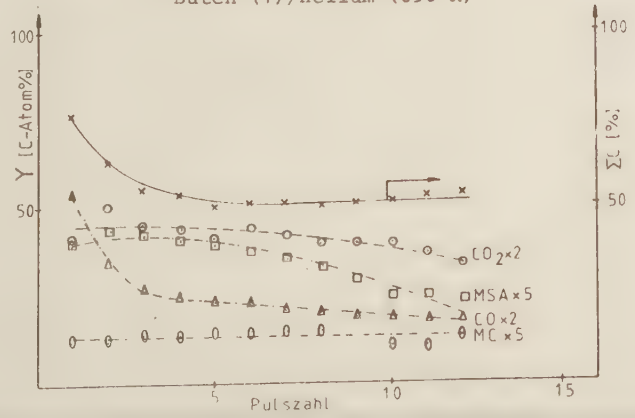


Abb.26: Oxidierter Katalysator
Buten-(1)/Luft (723 K)



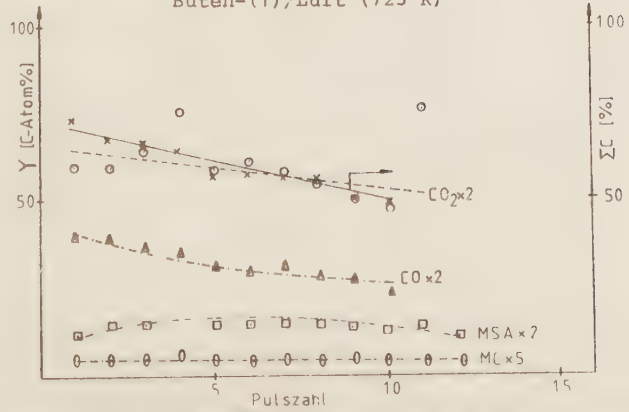
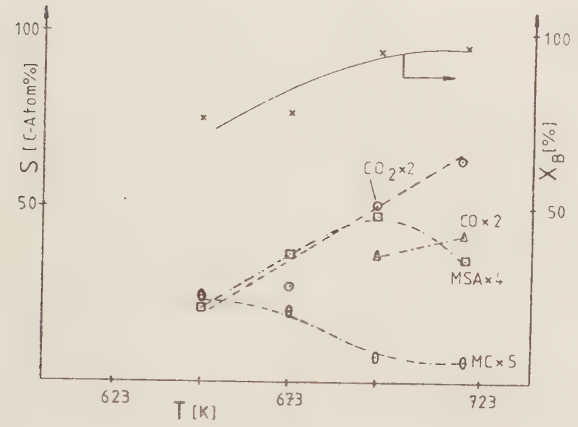
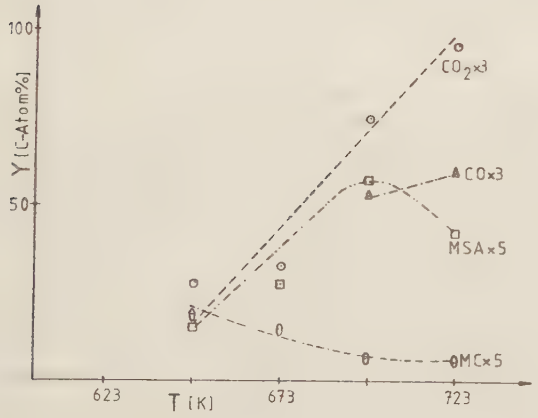


Abb.27: Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung

(Oxidierter Katalysator)





6.2.5. Die Wirkung von Gasphasensauerstoff auf die Produktverteilung

Bei dieser 4. Versuchsreihe wurde der Katalysator mit Luft bei 723 K vorbehandelt, so daß der "oxidierte" Kontakt vorliegt. Die anschließenden Pulse Buten-(1)/Helium werden jedoch nicht in Helium, sondern in Luft als Trägergas aufgegeben, so daß der Katalysator ständig von Gasphasensauerstoff umgeben ist. Obwohl in ausreichendem Maße Sauerstoff für die Abreaktion bzw. für die Reoxidation des Katalysators zur Verfügung steht, wird auch in diesem Falle keine vollständige Massenbilanz erhalten. Anscheinend wird der Kohlenwasserstoff so fest auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, daß entweder eine langsame Durchoxidation oder Polymerisation stattfinden kann. Außer den oben beschriebenen Änderungen der Reaktionsbedingungen gegenüber den schon genannten Versuchsreihen wird, wie der Tabelle 12 zu entnehmen ist, außerdem noch die Verweilzeit variiert. Im folgenden werden zuerst die Meßergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung beschrieben, bevor auf den Einfluß der Verweilzeit auf die wichtigsten Produkte eingegangen wird.

Hauptsächlich entstehen CO, CO_2, MSA, Methacrolein und Furan - diese sind bis auf CO in den Abbildungen 28 bis 36 aufgeführt -, daneben treten vernachlässigbare Spuren Propionsäure, Essigsäure und Crotonaldehyd auf. Die in den Abbildungen angegebenen Meßpunkte stellen jeweils den Mittelwert aus drei Analysen dar, da bei dieser Reaktionsführung keine Abhängigkeit des Umsatzes, der Ausbeute und der Selektivität von der Zahl der aufgegebenen Buten-(1)-Pulse feststellbar ist. Kohlenmonoxid wird nicht in den Abbildungen 28 bis 36 aufgeführt, da wegen der in Kapitel 6.2.4. angeführten, in diesem Falle in verstärktem Maße auftretenden, analytischen Schwierigkeiten keine quantitative Aussage über Ausbeute und Selektivität von CO gemacht werden kann.

Umsatz sowie Ausbeute und Selektivität der Produkte weisen deutlich eine Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur auf, die in Abbildung 33 bis 36 dargestellt ist. So nimmt mit steigender Tem-

peratur, wie bei den vorangegangenen Versuchsreihen, der Umsatz zu. Deutlich erkennbar ist, daß mit einer Temperaturerhöhung ein so gut wie linearer Anstieg der Ausbeute als auch der Selektivität von CO_2 mit einem linearen Anstieg des Umsatzes verbunden ist, wobei eine ungefähr dreifache Vergrößerung an CO_2 über den Temperaturbereich von 623 bis 723 K beobachtet werden kann. Innerhalb dieses Temperaturbereiches bleiben Ausbeute und Selektivität von Furan annähernd konstant, während für die Werte von Methacrolein deutlich eine fallende Tendenz ersichtlich ist, wenn die Reaktionstemperatur erhöht wird.

Ausbeute und Selektivität von MSA werden nicht allein durch die Veränderung der Temperatur geprägt, sondern werden außerdem, wie den Abbildungen 33 bis 36 entnommen werden kann, durch die Verweilzeit beeinflußt. Während nämlich bei der kleinsten Verweilzeit von 0.2 s (Abbildung 36) ein konstanter Anstieg von Ausbeute und Selektivität von MSA beobachtet wird, kommt es schon bei einer Verweilzeit von 0.4 s (Abbildung 35) zu der Ausbildung eines Maximums an Ausbeute und Selektivität von MSA bei 698 K, daß sich mit höheren Verweilzeiten noch weiter zu niedrigeren Temperaturen (Abbildung 33 und 34) verschiebt.

Noch deutlicher erkennbar geht diese Verweilzeitabhängigkeit der Produkte aus den Abbildungen 28 bis 32 hervor, wobei die Temperatur konstant gehalten wird. Eine Erhöhung der Verweilzeit bewirkt einen Anstieg des Umsatzes. Weiterhin steigen Ausbeute und Selektivität von CO_2 mit größeren Verweilzeiten an. Dagegen ist mit dieser Verweilzeiterhöhung für die Ausbeute und Selektivität von Furan und Methacrolein eine negative Wirkung zu beobachten. Im Falle von MSA lassen sich wiederum die Einflüsse von Verweilzeiten und Temperatur nicht vollständig entflechten. Denn ist noch bei 623 K eine Erhöhung der Ausbeute und Selektivität von MSA mit wachsender Verweilzeit verbunden, stellt sich schon bei 673 K ein von der Verweilzeit unabhängiges Verhalten von MSA ein, wohingegen bei noch weiterer Temperaturerhöhung eine deutliche Abnahme von Ausbeute und Selektivität an MSA mit einer Verweilzeiterhöhung verknüpft ist.

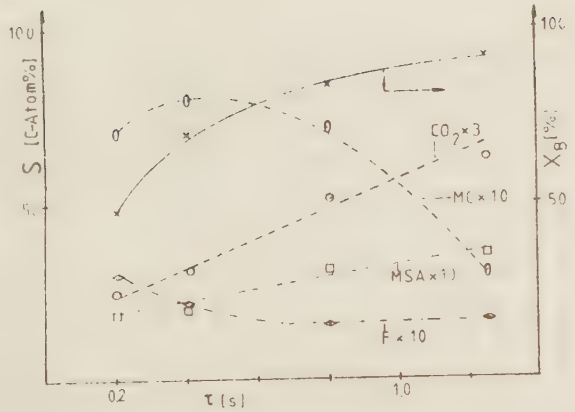


Abb.28: Buten-(1)/Helium in Luftstrom (623 K)

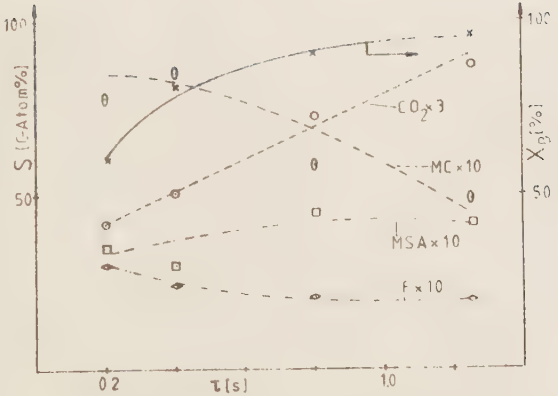
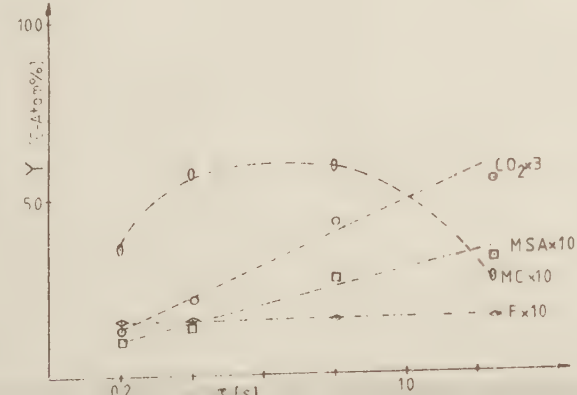
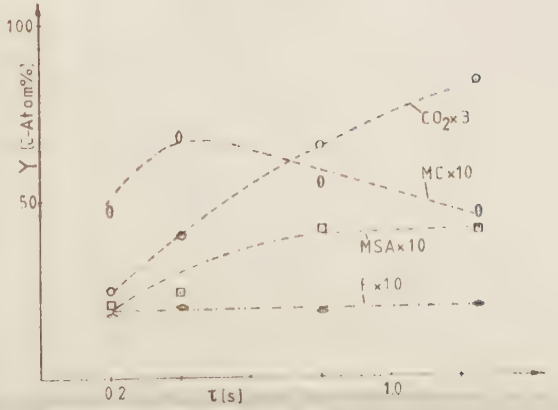


Abb.29: Buten-(1)/Helium in Luftstrom (648 K)





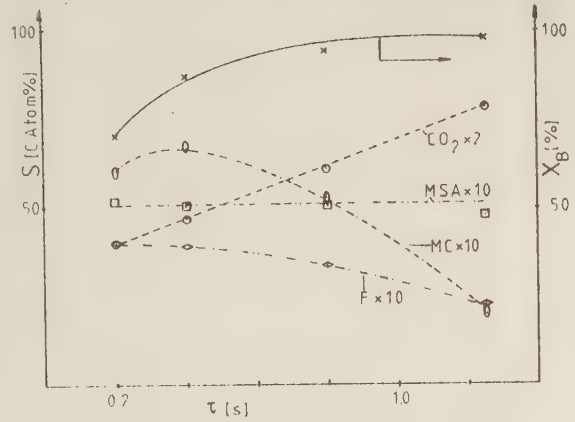


Abb.30: Buten-(1)/Helium in Luftstrom (673 K)

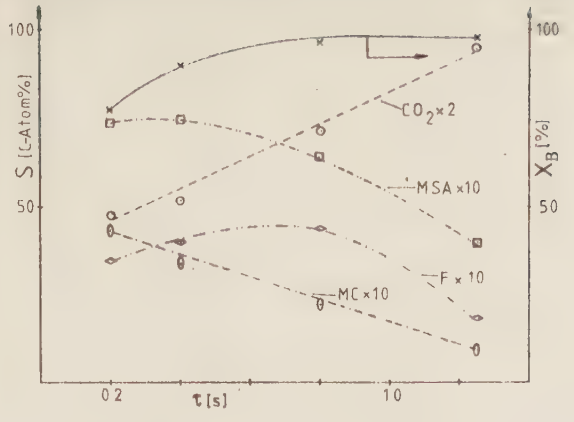
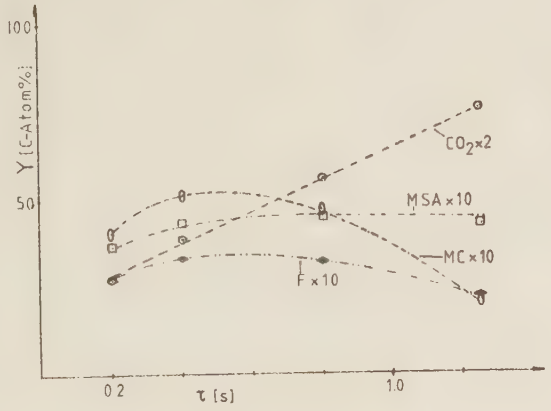
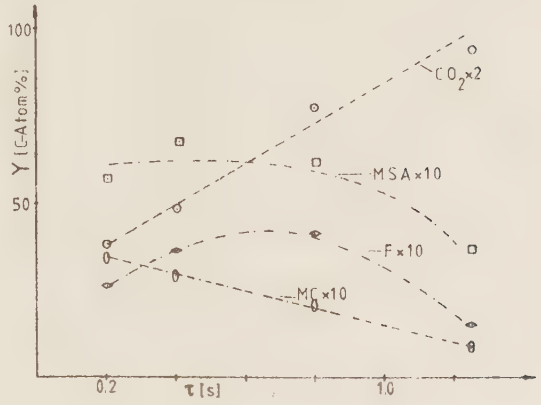


Abb.31: Buten-(1)/Helium in Luftstrom (698 K)





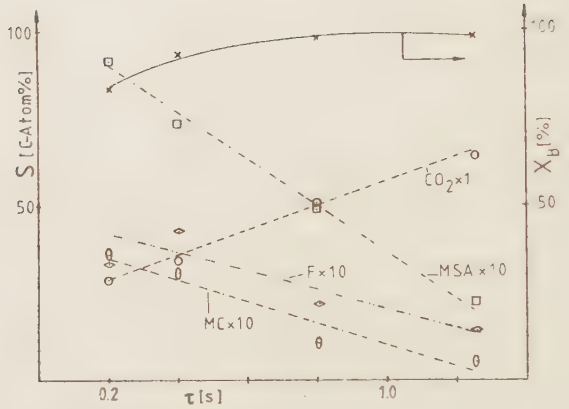
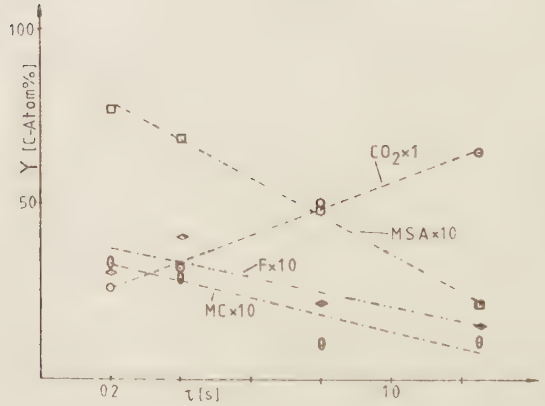


Abb.32: Buten-(1)/Helium in Luftstrom (723 K)



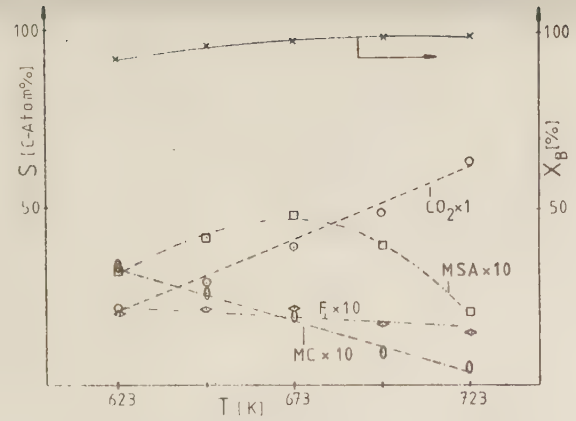


Abb.33: Buten-(1)/Helium in Luftstrom
(τ = 1.25 s)

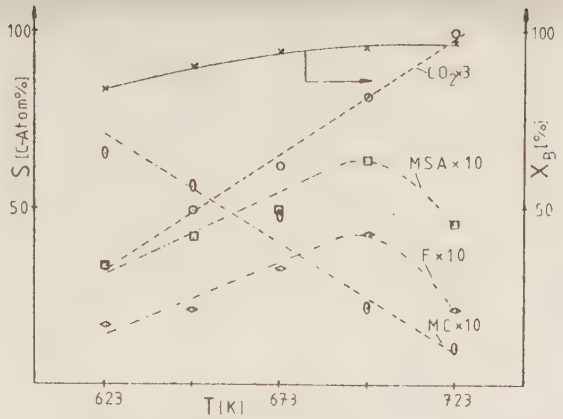
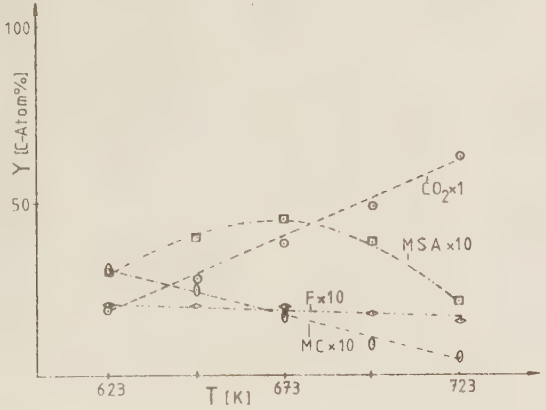
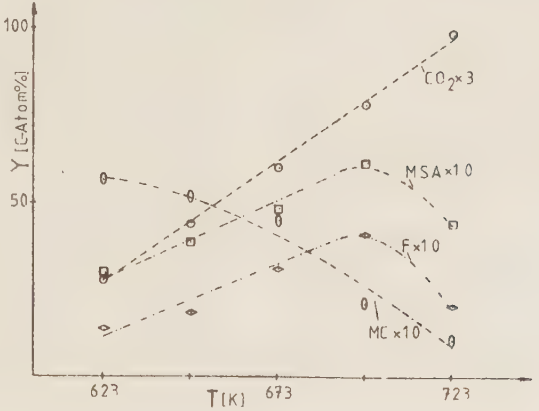


Abb.34: Buten-(1)/Helium in Luftstrom
(τ = 0.8 s)





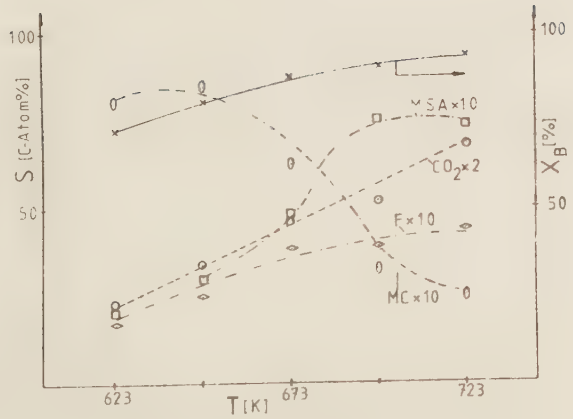


Abb.35: Buten-(1)/Helium in Luftstrom
(τ=0.4 s)

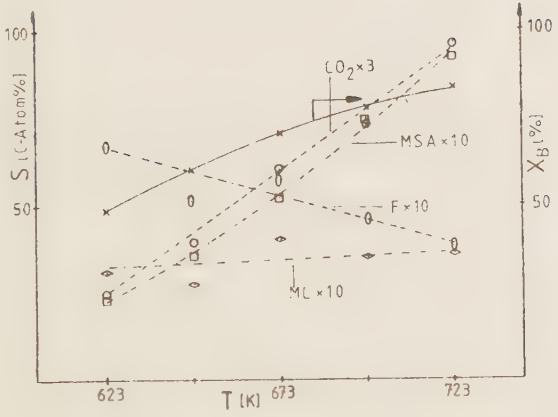
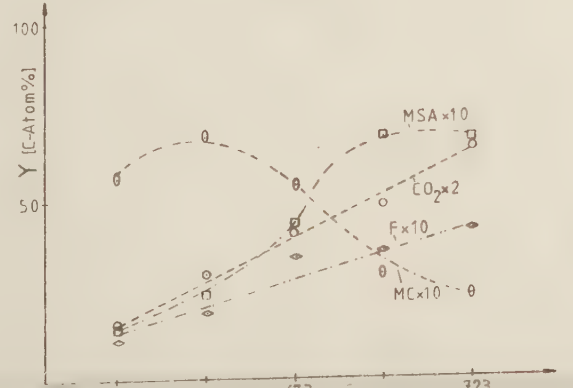
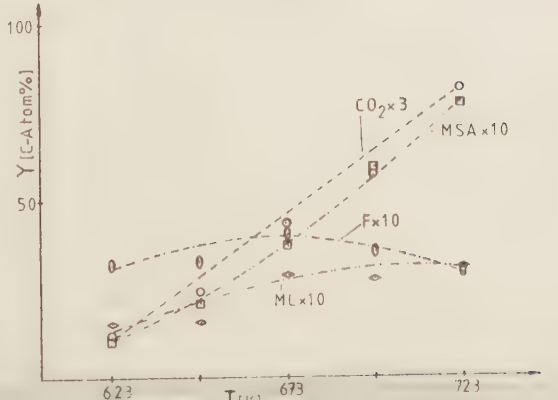


Abb.36: Buten-(1)/Helium in Luftstrom
(τ=0.2 s)





Abschließend zu dieser Meßreihe kann zusammenfassend ausgesagt werden, daß durch eine zu große Verweilzeit und zu hohe Temperatur die selektive Oxidation zu MSA negativ beeinflußt wird, wenn außer irreversibel adsorbiertem Sauerstoff und Gittersauerstoff gleichzeitig Gasphasensauerstoff vorhanden ist. Die Aktivität des "oxidierten" Kontaktes erreicht wiederum nicht die Werte (vergleichbar ist die Versuchsreihe bei 0.4 s Verweilzeit), welche für den Standardkatalysator bei Versuchsreihe 1 und 2 (siehe Abschnitt 6.2.2. und 6.2.3.) erreicht wurden.

6.2.6. Experimenteller Vergleich der Wirkung der unterschiedlichen Sauerstoffarten

Ziel dieser Untersuchungen war es, die Wirkung von Gittersauerstoff und Gasphasensauerstoff auf die Produktverteilung direkt innerhalb eines Experiments zu vergleichen. Dazu wurden zuerst, nachdem der Katalysator mit Luft und Helium vorbehandelt worden war, Pulse an Buten-(1)/Helium-Gemischen in Helium als Trägergas aufgegeben. Dieser Vorgang entspricht der Durchführung bei Versuchsreihe 1, d.h. es wird Gittersauerstoff und möglicherweise irreversibel adsorbierter Sauerstoff in die Reaktionsprodukte eingebaut; bei der Beschreibung der Ergebnisse wird dieser Vorgang als Phase 1 bezeichnet, wobei in der Regel nicht mehr als drei Buten-(1)-Pulse aufgegeben wurden. In der folgenden Phase wurde das Trägergas von Helium auf Luft umgestellt, in die wiederum ca. drei Pulse von Buten-(1)/Helium-Gemischen in Analogie zu Versuchsreihe 4 (vergl. Abschnitt 6.2.5.) aufgegeben wurden. Hiernach wurde erneut das Trägergas von Luft auf Helium umgestellt - Phase 3 -. Durch die vorher ständig über den Katalysator strömende Luft sollte dieser dem "oxidierten" Katalysator entsprechen, dessen Wirkungsweise schon in Kapitel 6.2.4. beschrieben wurde.

In allen drei Phasen 1 bis 3 traten wiederum Massendefizite auf, die um einen konstanten Wert streuen (siehe Abbildung 37 bis 41), so daß in einer Phase nicht signifikant mehr bzw. weniger C-Atome zur Berechnung der Ausbeute und Selektivität berücksichtigt wurden

als in den anderen Phasen. Die Produktverteilung umfaßt alle Produkte, die auch schon in den vorherigen Kapiteln beschrieben wurden: CO ist nicht in den Abbildungen 36 bis 40 aufgeführt, da es nicht genau genug bestimmt werden konnte; auch die nur in Spuren auftretenden Produkte Propionsäure, Essigsäure und Crotonaldehyd sind nicht gesondert erwähnt.

Ein Vergleich der Umsatzverläufe in den verschiedenen Phasen zeigt Unterschiede in Abhängigkeit von der Temperatur. Bis zu einer Temperatur von 648 K (Abbildung 37 und 38) wird mit Luft in jedem Fall ein höherer Umsatz erzielt, als wenn Helium als Trägergas verwendet wird; in Anwesenheit von Gasphasensauerstoff ist der Katalysator also schon bei niedrigen Temperaturen weitaus aktiver als bei alleiniger Anwesenheit von Gittersauerstoff. Ab 673 K und noch höheren Temperaturen ist innerhalb der Fehlergrenzen zwischen den drei Phasen kein Unterschied bezüglich des Umsatzes festzustellen, hierauf wird in der Diskussion (Abschnitt 6.3.6.) noch eingegangen.

Auch in bezug auf die Änderung der Produktverteilung durch die verschiedenen Reaktionsphasen läßt sich eine Unterteilung in den Temperaturbereich bis 648 K und oberhalb dieses Bereiches vornehmen. Grundsätzlich kommt es bis 648 K zu einer Erhöhung der Ausbeute sowohl des Kohlendioxids als auch von MSA, wenn Gasphasensauerstoff anwesend ist. Dagegen wird bei höheren Temperaturen die Ausbeute an MSA negativ beeinflußt, wenn Luft als Trägergas zugeschaltet wird.

Die Ausbeute und Selektivität an CO_2 und Methacrolein werden in wesentlichem Ausmaß von der Anwesenheit von Luft in der Gasphase beeinflußt, was aus den Abbildungen 37 bis 41 ersichtlich ist. Die Ausbeute an CO_2 wird durch Umschalten von Helium auf Luft als Trägergas fast in jedem Fall verdoppelt. Wird wiederum auf Helium als Trägergas umgeschaltet, so kommt es zu einer langsamen Abnahme der CO_2-Ausbeute auf den auch schon in der ersten Phase der Durchführung erreichten Wert. Die Erhöhung der CO_2-Ausbeute bei Gegenwart von Luft als Trägergas wird bei niedrigen Temperaturen (623 und 648 K) durch den erhöhten Umsatz bedingt, d.h. seine Selekti-

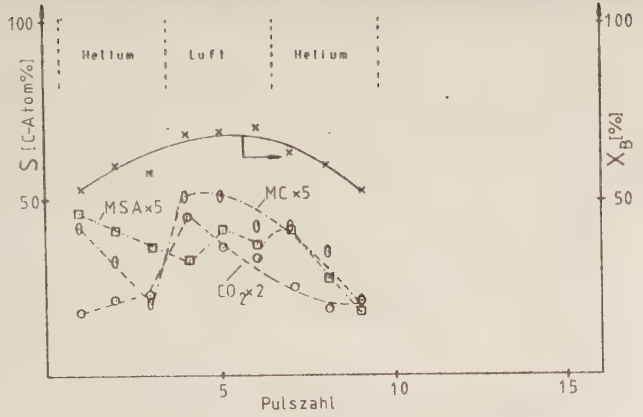


Abb.37: Buten-(1)/Helium in wechselndem Trägergas (623 K)

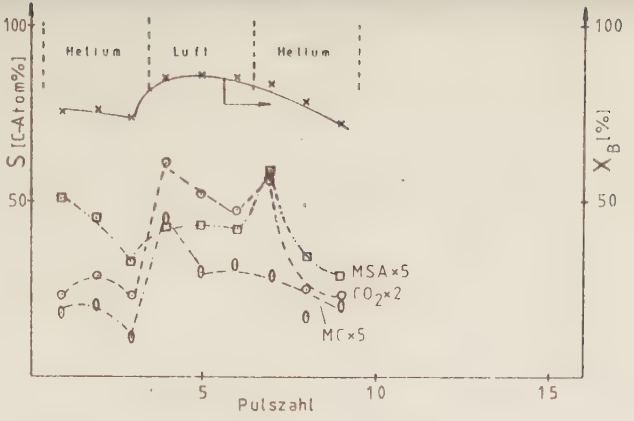
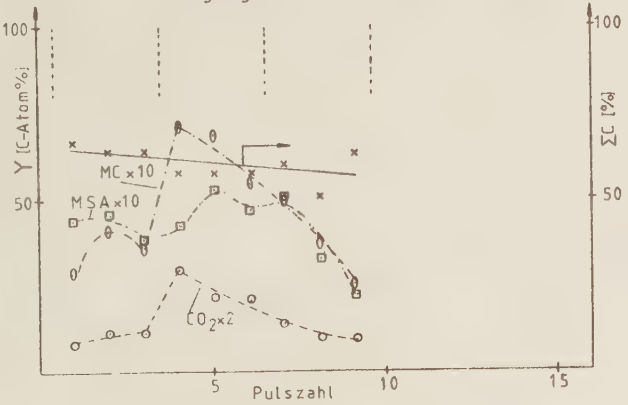
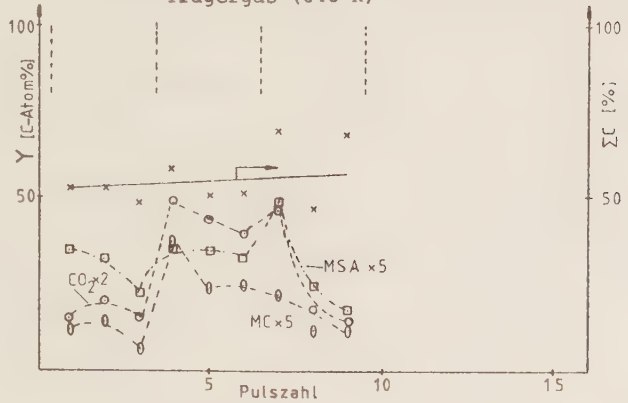


Abb.38: Buten-(1)/Helium in wechselndem Trägergas (648 K)





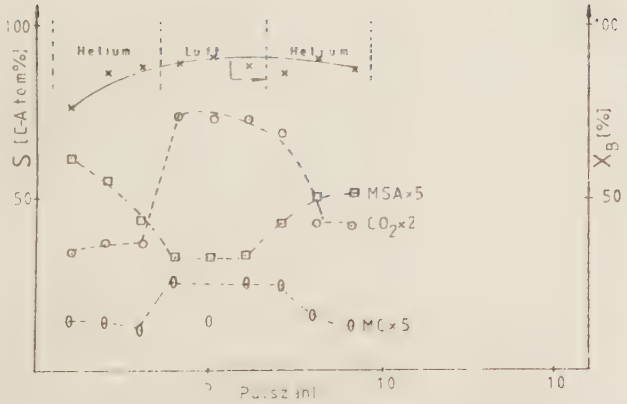


Abb.39: Buten-(1)/Helium in wechselndem Trägergas (673 K)

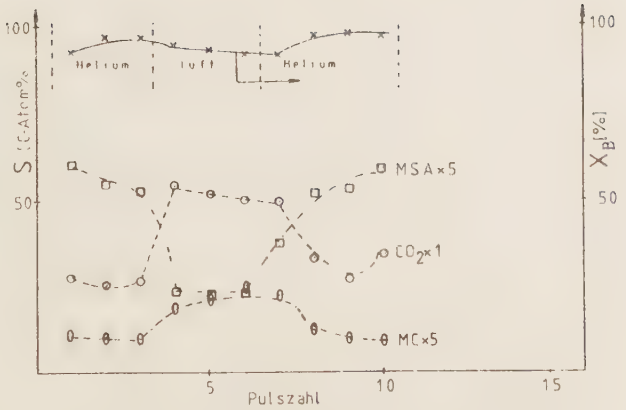
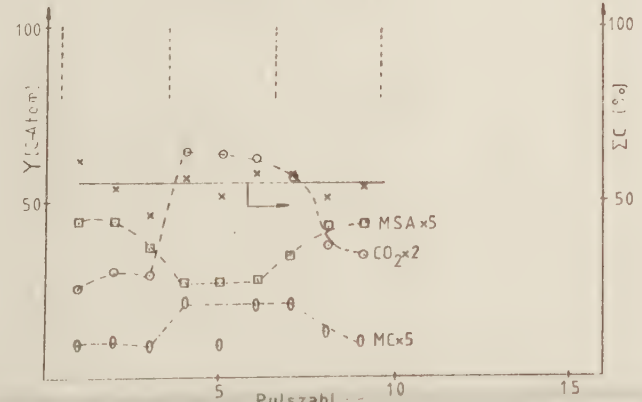
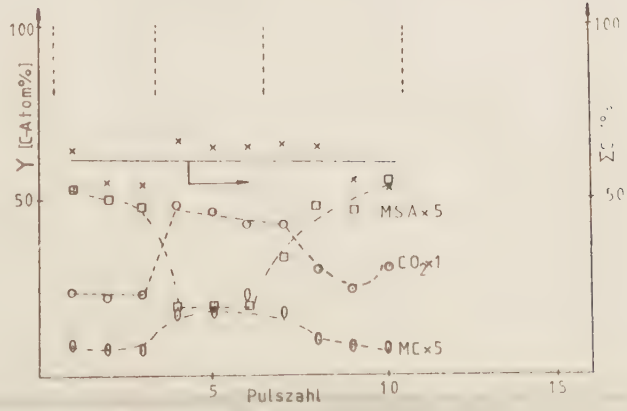


Abb.40: Buten-(1)/Helium in wechselndem Trägergas (698 K)





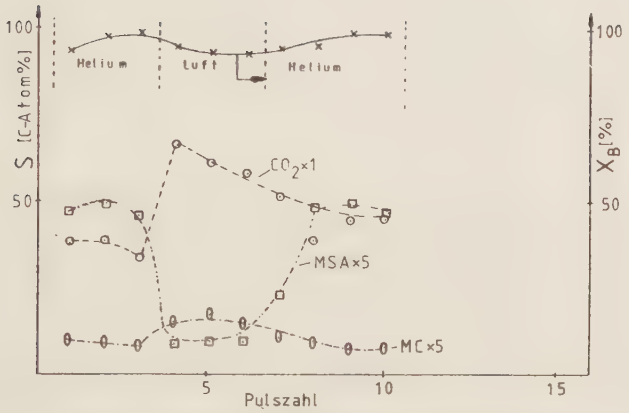
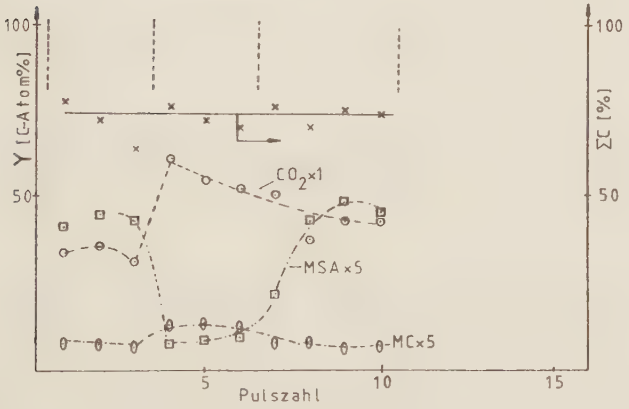


Abb.41: Buten-(1)/Helium in wechselndem Trägergas (723 K)



vität bleibt im Rahmen der Meßgenauigkeit weitgehend konstant, während bei höheren Temperaturen CO_2 hauptsächlich auf Kosten von MSA entsteht. Natürlich ist mit einer Temperatursteigerung auch wieder eine Erhöhung des CO_2-Wertes verbunden, während Ausbeute und Selektivität von Methacrolein mit einer Temperaturerhöhung kleiner wird.

Die Ausbeute und Selektivität von Furan ist bis 673 K unabhängig von der Art des Trägergasstromes, und weist erst bei höheren Temperaturen mit Luft als Trägergas größere Wert auf. Außer von den verschiedenen Reaktionsphasen hängt die Ausbeute und Selektivität von MSA auch noch von der Temperatur ab. Bis 648 K ist deutlich eine Steigerung der Ausbeute und Selektivität von MSA mit Luft als Trägergas verbunden, da der Umsatz bei Gegenwart von Gasphasensauerstoff ansteigt. Eine weitere Temperaturerhöhung hat jedoch zur Folge, daß es zu einer Verkleinerung der MSA-Ausbeute zugunsten der CO_2-Ausbeute kommt, wenn als Trägergas Luft bei Temperaturen oberhalb 648 K verwendet wird. Eine Erhöhung der Ausbeute und Selektivität von MSA tritt erst wieder ein, wenn auf Helium als Trägergas umgeschaltet wird.

Durch diese Art der unterschiedlichen Reaktionsführung kann die negative Wirkung des Gasphasensauerstoffs auf MSA bei höheren Temperaturen aufgezeigt werden.

6.2.7. Der Einfluß unterschiedlicher Kohlenwasserstoffbelastungen auf den Reaktionsablauf

Mit dieser 6. Versuchsreihe sollte näher untersucht werden, inwieweit eine Änderung der Produktverteilung auftritt, wenn die Butenbelastung pro Puls variiert wird. Die Versuchsdurchführung kann mit derjenigen der Versuchsreihe 2 gleichgestellt werden. Es werden also nach erfolgter Behandlung des Katalysators mit Luft und Helium Buten-(1)/Luft-Gemische pulsweise in einen Heliumstrom aufgegeben. Die Buten-Menge pro Puls wurde über einen Bereich von 1.7 bis $4.2 \cdot 10^{-7}$ Mole Buten-(1) bei Temperaturen zwischen 623 und 698 K verändert.

In den Abbildungen 42 bis 46 sind die Ausbeuten und Selektivitäten an CO_2, CO, MSA, Furan und Methacrolein in Abhängigkeit von den verschiedenen Mengen Buten-(1) pro Puls aufgetragen. In den Darstellungen sind die Angaben für die jeweilige Ausbeute und Selektivität enthalten, die sich nach Einstellung des quasi-stationären Zustandes ergeben (siehe Kapitel 6.2.3.).

Die für die verschiedenen Temperaturen erhaltenen Umsätze sind in Abhängigkeit von den einzelnen Buten-(1)-Mengen pro Puls in Tabelle 13 aufgelistet. Bei niedrigen Temperaturen (623 und 648 K) wird mit höheren Buten-(1)-Mengen pro Puls eine deutliche Abnahme des Umsatzes beobachtet, während bei höheren Temperaturen (673 und 698 K) im Rahmen der Meßgenauigkeit keine negative Auswirkung auf den Umsatz mit steigender Buten-(1)-Menge pro Puls mehr erkennbar ist.

Tabelle 13: Umsatz (%) in Abhängigkeit von Temperatur und Buten-(1)-Menge pro Puls

10^{-7}mole C_4H_8/ Puls	·1.7	·2.5	·3.3	·4.2
Temperatur		Umsatz (%)		
623 K	92	88	70	82
648 K	96	91	87	89
673 K	98	98	95	96
698 K	99	99	98	98

Mit wachsender Buten-(1)-Belastung nimmt die Selektivität von CO_2 bei höheren Temperaturen eindeutig ab, während die CO_2-Bildung bei niedrigen Temperaturen unabhängig von der Buten-(1)-Menge pro Puls ist, wie der Abbildung 42 entnommen werden kann. Weiterhin ist eine Steigerung der Ausbeute und Selektivität von CO_2 mit der Temperatur erkennbar. Diese Temperaturabhängigkeit wird jedoch geringer, wenn die Menge an Buten-(1) pro Puls größer wird. Auch bei CO ist nur eine geringe Abhängigkeit der Ausbeute und Selek-

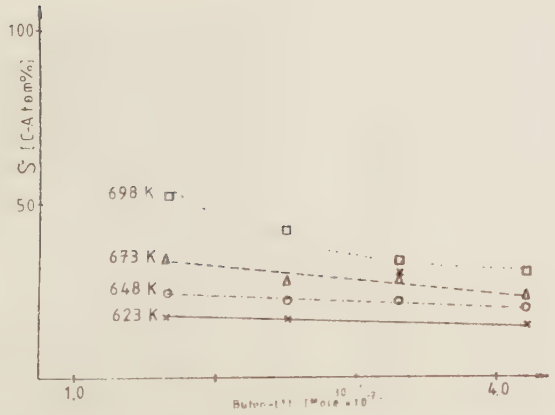


Abb.42: Änderung der Buten-(1)-Eingangskonzentration (CO_2)

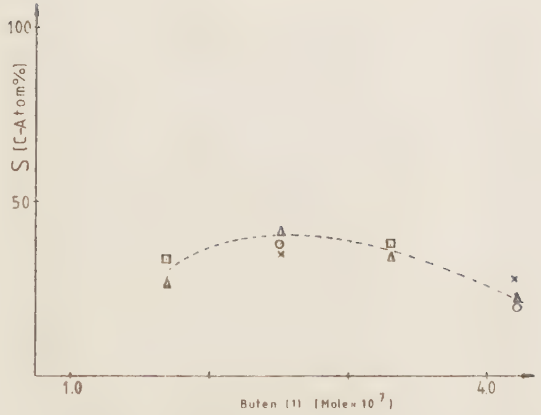
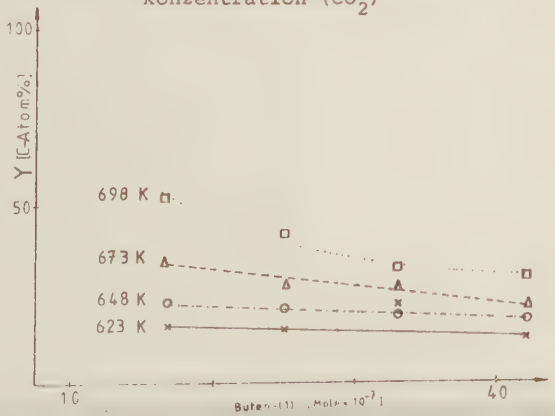
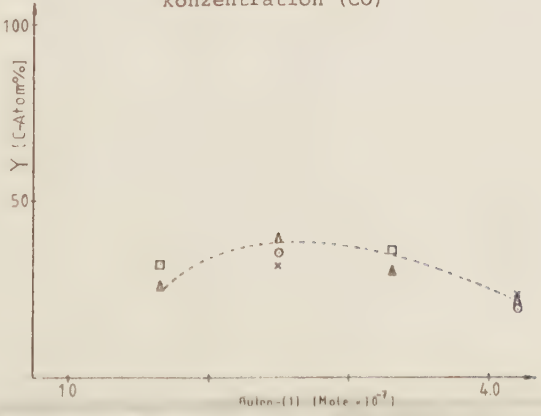


Abb.43: Änderung der Buten-(1)-Eingangskonzentration (CO)





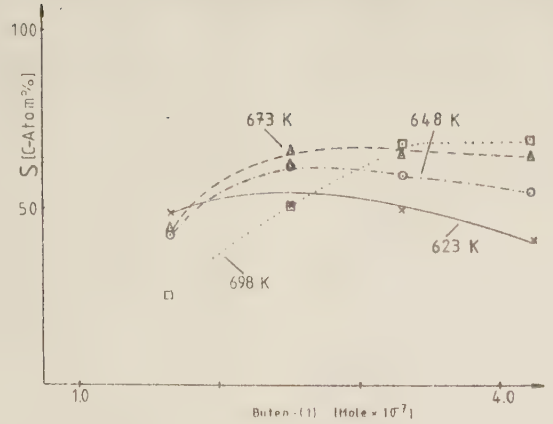


Abb.44: Änderung der Buten-(1)-Eingangskonzentration (MSA (x5))

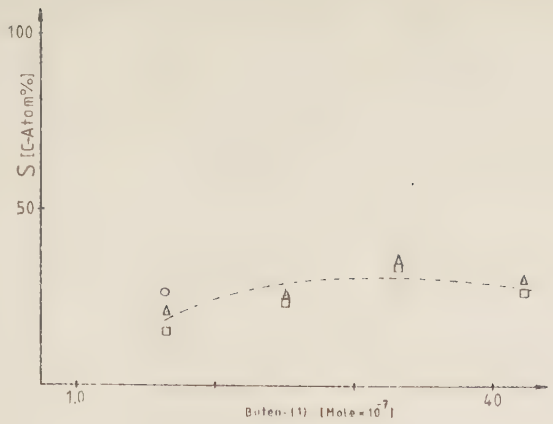
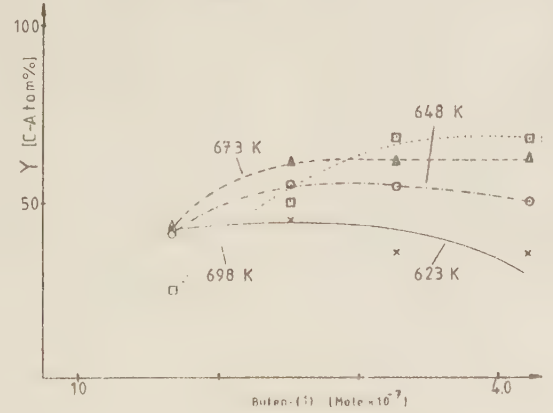
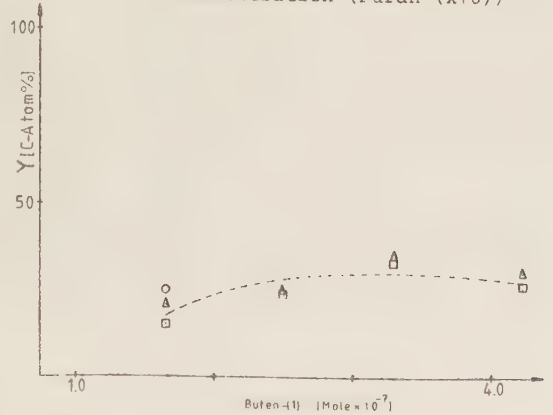


Abb.45: Änderung der Buten-(1)-Eingangskonzentration (Furan (x10))





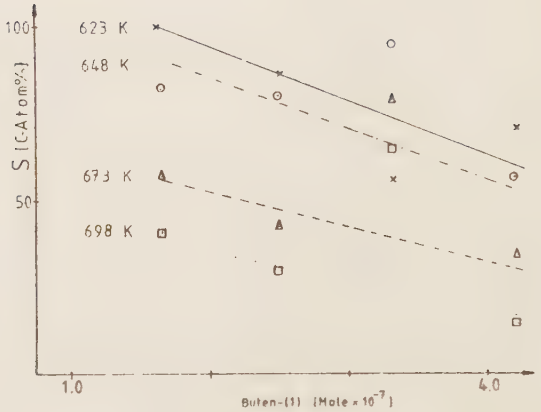
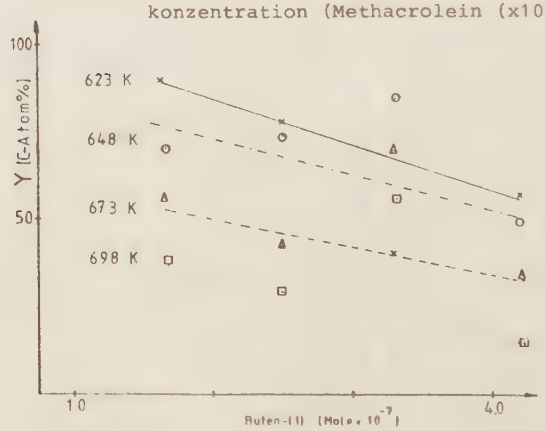


Abb.46: Änderung der Buten-(1)-Eingangskonzentration (Methacrolein (x10))



tivität bei $4.2 \cdot 10^{-7}$ Molen Buten-(1) pro Puls festzustellen. Diese Tatsache ändert sich nur unwesentlich bei kleineren Kohlenwasserstoffbelastungen des Katalysators. Abhängig von der Buten-(1)-Menge pro Puls scheint für CO ein Maximum an Ausbeute und Selektivität bei $2.5 \cdot 10^{-7}$ Molen Buten-(1) pro Puls vorzuliegen, während die Konzentration an CO abnimmt, wenn die Buten-(1)-Belastung noch weiter steigt. Die Zunahme der Mole Buten pro Puls macht sich erstens in einer Verringerung der Aktivität des Katalysators bemerkbar. Zweitens wird bei höheren Temperaturen die selektive Reaktion zu MSA positiv beeinflußt.

Die Abhängigkeit der Ausbeute und Selektivität von der Buten-(1)-Konzentration kann im Falle von MSA in zwei Temperaturbereiche unterteilt werden: bis zu 648 K wird der maximale Wert sowohl für die Selektivität als auch Ausbeute bei einer Buten-(1)-Belastung von $2.5 \cdot 10^{-7}$ Molen Kohlenwasserstoff pro Puls erhalten. Ab 673 K dagegen wird ab $2.5 \cdot 10^{-7}$ Molen Buten-(1) bei höheren Temperaturen noch ein leichter Anstieg der MSA-Selektivität verzeichnet.

Für Furan und Methacrolein ergeben sich für die Abhängigkeit von der Buten-(1)-Konzentration jeweils unterschiedliche Tendenzen. Während bei Furan ein leichter Anstieg mit wachsender Buten-(1)-Konzentration pro Puls zu erkennen ist (Abbildung 45), stellt sich im Falle von Methacrolein der umgekehrte Effekt ein. Außerdem ist bei Methacrolein deutlich wieder der negative Einfluß steigender Temperatur auf die Selektivität und Ausbeute in Abbildung 46 zu erkennen. Die Meßreihe bei $3.3 \cdot 10^{-7}$ Molen Buten-(1) pro Puls fällt aus dem üblichen Vertrauensbereich des Meßfehlers heraus (siehe Tabelle 13), was nur dadurch erklärbar ist, daß eine andere Katalysatorcharge als bei den anderen drei Buten-(1)-Mengen verwendet wurde.

6.2.8. Untersuchungen zum Reaktionsablauf durch Zwischenprodukte

Um ergänzende Aussagen über den Reaktionsablauf zu erhalten, wur-

den einige Zwischenprodukte der Buten-(1)-Oxidation zu MSA über den Katalysator gepulst. Dies erfolgte in der Weise, daß Kohlenwasserstoff/Helium-Mischungen ($2.5 \cdot 10^{-7}$ Mole Kohlenwasserstoff pro Puls) in einen Trägergasstrom aus Helium aufgegeben wurden, nachdem die Vorbehandlung mit Luft und Helium abgeschlossen worden ist. In Analogie zu den bereits geschilderten Versuchsreihen bedeutet dies, daß die Wirkung von Gittersauerstoff und irreversibel am Katalysator adsorbierten Sauerstoff auf den Reaktionsablauf untersucht wurde. Als Zwischenprodukte wurden cis-Buten-(2), trans-Buten-(2), Butadien und Furan ausgewählt. Die Reaktanden wurden mit Ausnahme des cis-Buten-(2), das auch bei 623 K eingesetzt wurde, nur bei einer Temperatur von 673 K untersucht.

Bei Einsatz von cis-Buten-(2) (Abbildung 47 und 48) und trans-Buten-(2) (Abbildung 49) tritt die gleiche Produktverteilung wie für Buten-(1) bei der Versuchsreihe 1 auf. Der Umsatz an cis-Buten-(2) ist bei einer Temperatur von 623 K mit 51% erheblich kleiner als für Buten-(1) mit 86%; bei höheren Temperaturen wird dieser Effekt jedoch nicht mehr beobachtet. Mit zunehmender Pulszahl wird bei cis- und trans-Buten-(2) eine Abnahme des Umsatzes sowie der Ausbeute von MSA, CO und CO_2 erhalten. Während die Selektivität von MSA und CO abnehmende Tendenz aufweist, deutet sich für CO_2 - deutlich sichtbar im Falle von cis-Buten-(2) - ein Anstieg der Selektivität an, wenn die Pulszahl zunimmt.

Im Falle von Butadien (Abbildung 50) als Einsatzstoff, bei welchem anfänglich eine Selektivität von 14% MSA auftritt, ist jedoch in der anschließende Phase ein steiler Umsatzrückgang mit einem starken Selektivitätsverlust von MSA gekoppelt. Dafür kommt es in dieser Phase zu einer verstärkten Bildung von CO_2.

Da die Massenbilanz bei den Untersuchungen mit Furan kleiner als 40% ist, was auf eine Polymerisation auf der Katalysatoroberfläche zurückgeführt werden kann, lassen sich nur Aussagen qualitativer Art machen. Die Produktverteilung ist ähnlich wie bei Butadien, jedoch mit dem Unterschied, daß kein Crotonaldehyd im Produktspektrum vorkommt. Außerdem bleibt der Umsatz im Vergleich mit anderen

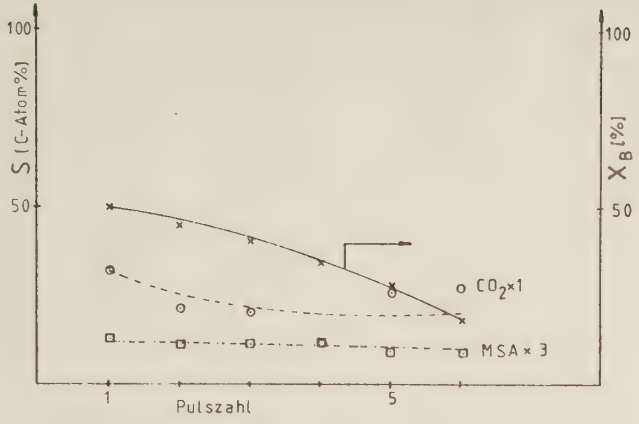


Abb.47: cis-Buten-(2)/Helium (623 K)

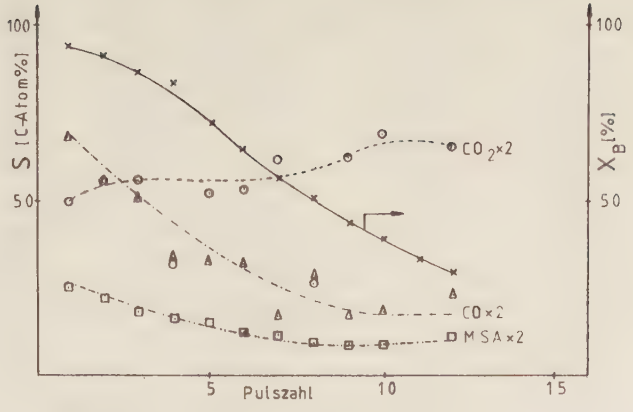
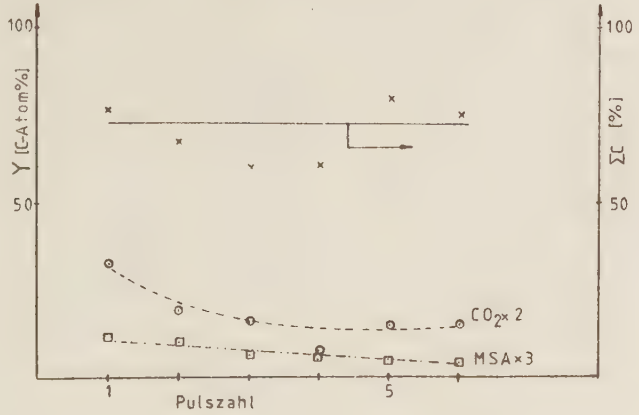
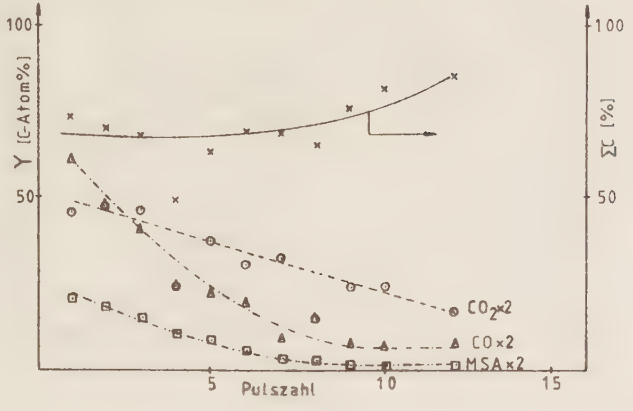


Abb.48: cis-Buten-(2)/Helium (673 K)





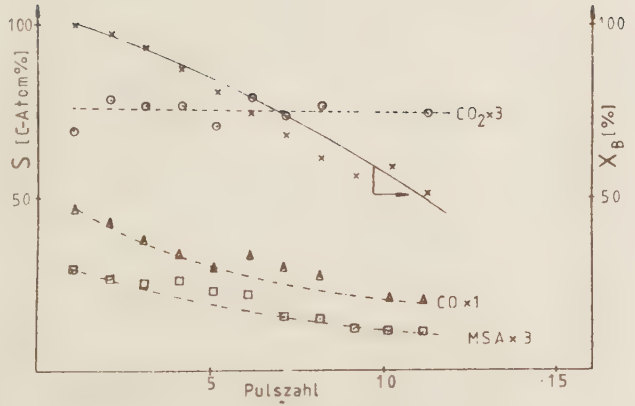


Abb.49: trans-Buten-(2)/Helium (673 K)

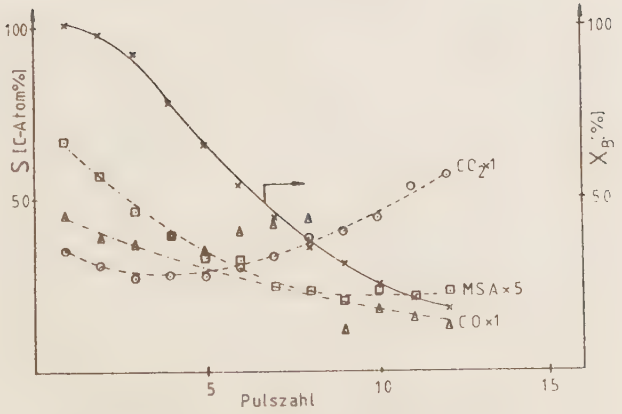
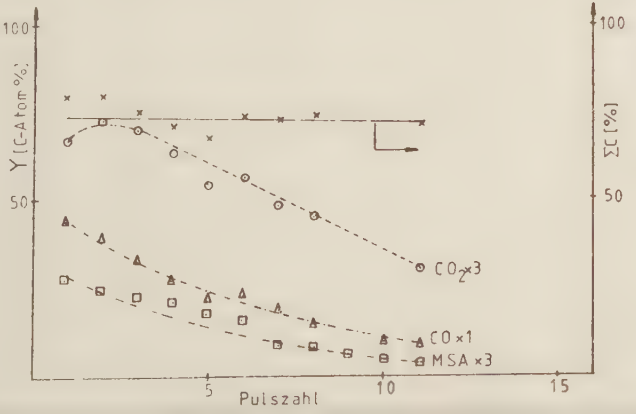
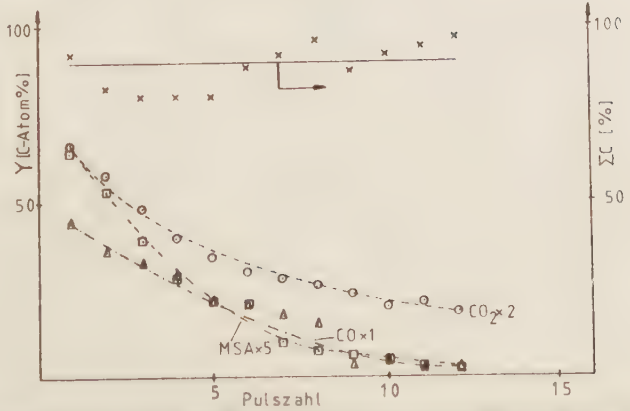


Abb.50: Butadien/Helium (673 K)





vorher aufgeführten Reaktanden über eine längere Pulszahl konstant, und die Selektivität von MSA fällt mit der Pulszahl nicht so rasch ab.

Durch den Einsatz von Zwischenprodukten können also Hinweise auf den Reaktionsablauf erhalten werden, der in Abschnitt 6.3.7. genauer diskutiert wird.

6.2.9. Stationäre Untersuchungen im Mikropulsreaktor

Abschließend wurden stationäre Untersuchungen im gleichen Meßsystem bei vergleichbaren Bedingungen (siehe Tabelle 12: Versuchsreihe 8) durchgeführt (Abbildung 51 und 52). Diese Versuchsreihe sollte dazu dienen, einen Vergleich der Produktverteilung zwischen pulsierender und stationärer Fahrweise anstellen zu können.

Aus den Darstellungen der Abbildungen 51 und 52 ergibt sich folgende Aussage. Selektivität und Ausbeute von CO und CO_2 nehmen eindeutig mit der Temperatur zu. Bei zu kleinen Verweilzeiten ist jedoch ersichtlich (Abbildung 51), daß besonders bei niedrigen Temperaturen der Umsatz sehr klein bleibt, und weiterhin auch die Selektivität und Ausbeute von MSA. Aus diesem Grunde ist in diesem Falle erst bei höheren Temperaturen das Verhalten der Ausbeute und Selektivität von MSA zu verfolgen. Bei längeren Verweilzeiten (Abbildung 52) durchläuft die Ausbeute (10%) und Selektivität (13%) von MSA wiederum in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum (T=648 - 673 K). Parallel mit längerer Verweilzeit ist jedoch auch ein Anstieg des CO- und CO_2-Gehaltes verbunden.

Während Ausbeute und Selektivität von Methacrolein mit der Temperatur wiederum abnehmen, bleibt Furan von einer Temperatursteigerung unbeeinflußt. Die restlichen Produkte wie Crotonaldehyd, Essigsäure und Propionsäure sind auch hier nur in Spuren zu beobachten.

Mit der stationären Durchführung ist weiterhin die Möglichkeit gegeben, da die Umsatzwerte nicht nur in der Nähe von vollständi-

gem Umsatz liegen, die Aktivierungsenergie der Verbrauchsgeschwindigkeit von Buten-(1) bestimmen zu können. Ändert sich in Abhängigkeit von der Verweilzeit der Umsatz in einem idealen Rohrreaktor, so gilt:

$$\frac{dX_B}{dt} = \frac{1}{c_B^o} \; r_B$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit für eine Reaktion 1. Ordnung kann über den mittleren Umsatz $\bar{X}_B$ ausgedrückt werden:

$$r_B = k \, \bar{c}_B = k \, c_B^o \, (1 - \bar{X}_B) = A \, e^{-E/RT} \, c_B^o \, (1 - \bar{X}_B)$$

Damit wird erhalten, wenn dX_B/dt von der Differentialform in eine Differenzform übergeht (streng gültig für kleine Umsätze):

$$\frac{\Delta X_B}{\Delta t} = A \, e^{-E/RT} \, (1 - \bar{X}_B)$$

Wenn also der Ausdruck $\ln \left(\frac{\Delta X_B}{1 - \bar{X}_B} \right)$ gegen die reziproke Temperatur aufgetragen wird, sollte somit die Aktivierungsenergie erhalten werden können. Aus dieser Auftragung (siehe Abbildung 53) wird eine Aktivierungsenergie von 67 KJ/mol erhalten, die aufgrund der in den Umsätzen enthaltenen Fehlern einen Fehler von 10% enthält.

6.2.10. Zusammenfassung der Ergebnisse

Im folgenden sollen die allgemeinen Tendenzen der Ergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen zusammenfassend dargestellt werden. Allen Untersuchungsreihen ist gemeinsam, daß als Hauptprodukte CO und CO_2, und als Nebenprodukte MSA und zum Teil noch Furan und Methacrolein auftreten. Schon aufgrund der Produktverteilung läßt sich ein Unterschied zwischen den verschiedenen Sauerstoffarten treffen. Denn nur bei Anwesenheit von Gasphasensauerstoff wird Methacrolein in größeren Konzentrationen als Produkt gebildet. Die

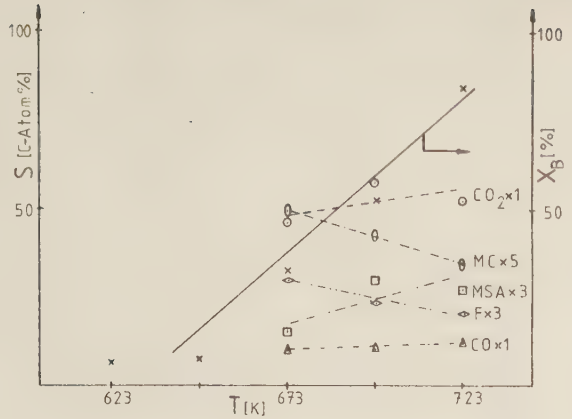


Abb.51: Stationäre Fahrweise (τ=0.5 s)

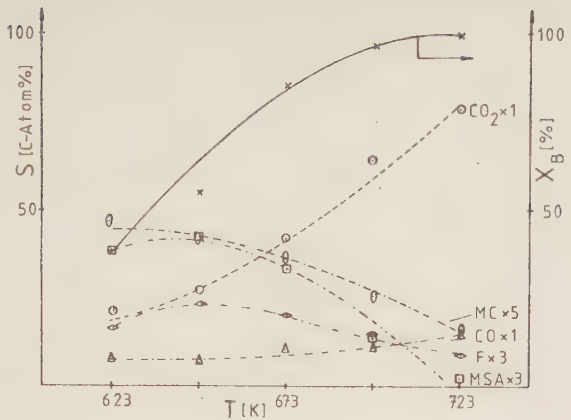
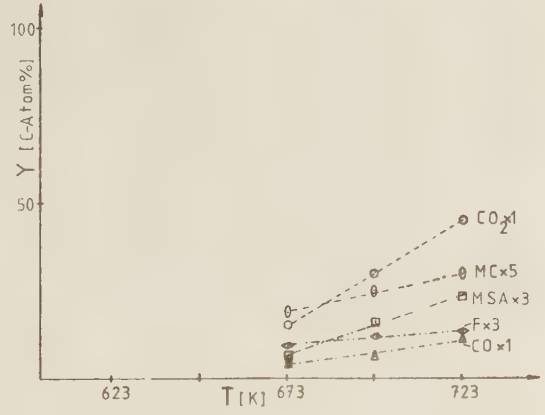


Abb.52: Stationäre Fahrweise (τ=1.25 s)



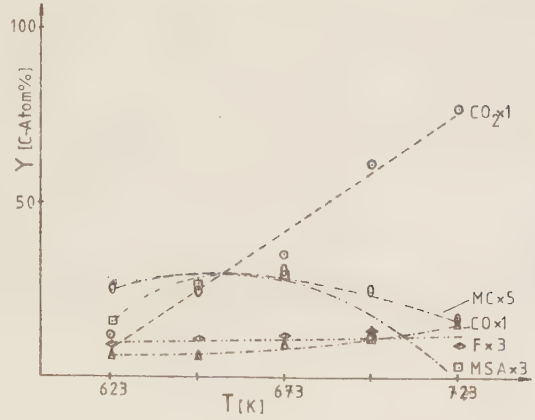
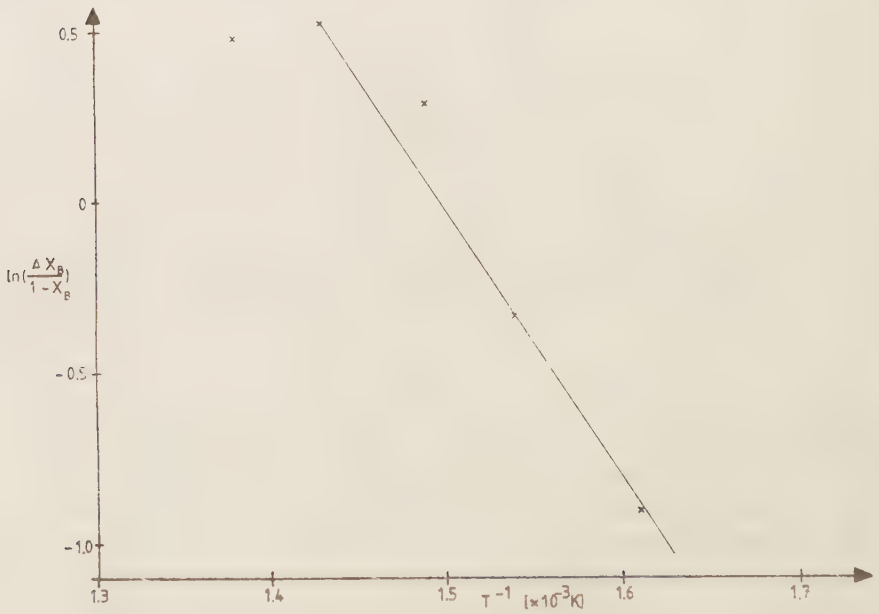


Abbildung 53: Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie von Buten-(1)



maximale Selektivität von MSA beträgt 11 bis 14%, während in größerem Umfang - besonders bei hohen Temperaturen - hauptsächlich CO und CO_2 entstehen.

Wird die konstante Zufuhr an Sauerstoff verhindert (Pulse Buten/Helium in den Heliumstrom), so kann eine allmähliche Abnahme der Ausbeute der Produkte beobachtet werden. Gleichzeitig tritt eine Verringerung des Umsatzes ein, nachdem anfangs ein Maximum erreich

wird. Durch eine Temperatursteigerung erhöht sich die Ausbeute von CO und CO_2, während bei T=698 K für die MSA-Ausbeute anscheinend ein Optimum vorliegt. Werden Pulse bestehend aus Buten-(1)/Helium auf den "oxidierten" Katalysator aufgegeben, so kann im gesamten Verhalten kein großer Unterschied zum Standardkatalysator festgestellt werden, außer daß in diesem Falle zusätzlich zu den genannten Produkten Methacrolein entsteht, und die Aktivität des Katalysators abgenommen hat.

Bedingt durch die Anwesenheit von Gasphasensauerstoff (Buten/Luft-Pulse in Helium) treten als deutlich erfaßbare Produkte Furan und Methacrolein in Erscheinung. Außerdem stellt sich im Gegensatz zur Fahrweise ohne Gasphasensauerstoff hierbei ein konstanter Zustand, d.h. so gut wie eine gleiche Produktverteilung, nach einigen Pulsen ein, wobei auch der Umsatz sich nach einigen Pulsen nicht mehr verändert. Die optimale Ausbeute an MSA wird schon bei Temperaturen von 648 bis 673 K erreicht, während CO und CO_2-Ausbeute mit der Temperatur linear ansteigt. Auch wenn Luft als Trägergas verwendet wird und der aufgegebene Puls aus Buten-(1)/Helium besteht, ergibt sich eine konstante Produktverteilung, in der MSA, CO, CO_2, Furan und Methacrolein die Hauptbestandteile des Produktspektrums darstellen. Allerdings verringert sich an diesem "oxidierten" Katalysator wiederum die Aktivität.

Die direkten Unterschiede zwischen der Wirkungsweise von Gitter- und Gasphasensauerstoff auf die Produktverteilung werden durch die Versuchsreihe 5 dargelegt. Deutlich läßt sich eine signifikante Veränderung des Produktspektrums zu Gunsten der Produkte CO_2 und Methacrolein feststellen, wenn statt des Trägergases Helium synthetische Luft als Trägergas bei höheren Temperaturen verwendet wird. Ein Umsatzrückgang tritt bei Fehlen von ausreichendem Sauerstoff für die Oxidationsreaktion nur bei niedrigen Temperaturen (ab 648 K) ein.

Eine Verlängerung der Verweilzeit hat zur Folge, daß in verstärktem Maße die Ausbeute von CO_2 eine zunehmende Tendenz unter gleichzeitiger Abnahme von MSA, Furan und Mehtacrolein aufweist, während eine Konzentrationserhöhung des Eingangspulses an Buten-(1) eine selektivere Reaktion zu MSA bewirkt.

Durch die Untersuchung bei stationären Reaktionsverhältnissen können die Ergebnisse der Pulsuntersuchungen grundsätzlich bestätigt werden. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Betriebsbedingungen der beiden Fahrweisen nicht übertragbar sind.

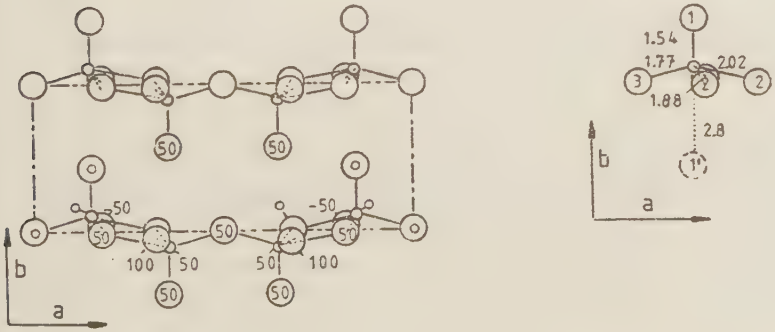
6.3. Diskussion der Ergebnisse

Vor der Diskussion der erhaltenen experimentellen Ergebnisse zum Einfluß der verschiedenen Sauerstoffarten, die an der Reaktion teilnehmen, werden zwei Gesichtspunkte vorangestellt: zunächst werden die verschiedenen Sauerstoffspezies, die aufgrund der Struktur des V_2O_5/P_2O_5-Katalysators vorliegen, besprochen; anschließend werden kinetische Modellvorstellungen zur Abreaktion des Gittersauerstoffs behandelt. Bei der folgenden Besprechung wird dann im besonderen auf die Abhängigkeit der Produktverteilung und der Katalysatoraktivität vom vorhandenen Gasphasen- und Gittersauerstoff eingegangen, sowie außerdem ein Vergleich der durch die unterschiedliche Reaktionsführung erzielte Produktverteilung und Kontaktaktivität angestrebt.

6.3.1. Katalysatorstruktur und reaktiver Sauerstoff

Die Struktur von Vanadinpentoxid ist in der Abbildung 54 aufgezeigt. Es ist sowohl die symmetrische Schichtstruktur als auch der Abstand der einzelnen Sauerstoffatome zum Vanadin in der VO_6-Einheit, die eine trigonale Bipyramide darstellt, aufgeführt /77/. Durchzogene Linien besitzen die Bedeutung von Verbindungen zwischen

Abbildung 54: Gitterstruktur von V_2O_5 nach /77/



zwei Atomen, während die strichpunktierte Linie nur die herausgegriffene Elementarzelle aus dem gesamten Gitterverband kennzeichnen soll. Die Bezeichnung o, 50 und -50 soll klarstellen, ob sich das jeweilige so bezeichnete Atom in der a-b-Ebene bzw. vor oder hinter dieser Ebene befindet. Anhand dieser Bezeichnungen kann gesehen werden, daß die VO_5-Gruppen in einer Schichtebene annähernd axialsymmetrisch angeordnet sind (siehe Abbildung 54). Verbunden werden die verschiedenen Schichten über V-O-V-Verbindungen, die aber nur sehr schwach ausgebildet sind, wie aus dem großen Abstand von 2.8Å ersichtlich ist (Sauerstoffatom 1' der VO_6-Gruppe in Abbildung 54), so daß die VO_6-Einheiten einen verzerrten Oktaeder bilden. Den anderen V-O-Bindungsabständen der VO_6-Gruppe werden kürzere Bindungslängen zugeschrieben, wobei das Sauerstoffatom 1 mit 1.54Å einer V=O-Bindung zugeordnet wird, was IR-Untersuchungen noch untermauern /77/. Nach Aussage von Kera et al. /77/ findet ein Austausch zwischen Gasphasensauerstoff und dem Sauerstoff der V=O-Gruppierungen, die sich an der Oberfläche des Metallgitters befinden, statt. Innerhalb der Bulkphase des Vanadingitters kann sowohl ein Transport des Sauerstoffs entlang der V-O-V-Schicht als auch zwischen V-O-V- und V=O-Bindungen erfolgen. Allerdings ist der erstere Prozeß schneller als der zuletztgenannte.

Die Gitterstruktur des Vanadinoxids bleibt erhalten, wenn Phosphorpentoxid in das Gitter eingebaut wird, jedoch teilt jetzt eine PO_4-Gruppe (Tetraeder) seine Sauerstoffatome, die sich in drei unterschiedlichen Schichten befinden /78/, mit vier VO_6-Anordnungen. Hierbei wird nur das in Abbildung 54 als Sauerstoffatom 1 bezeichnete Atom nicht für den Phosphor zur Verfügung gestellt, so daß dieses Sauerstoffatom für die Oxidationsreaktion herangezogen werden kann.

Nach rein strukturellen Betrachtungen über den V-P-O-Kontakt soll im folgenden auf einige elektronische Vorstellungen im Katalysatorsystem in Verbindung mit den Struktureigenschaften eingegangen werden. Nach verschiedenen Untersuchungen z.B. der NMR-Technik /79/ (V_2O_5/P_2O_5) und der Messung der Leitfähigkeit von V_2O_5 soll die Übertragung von Elektronen durch einen sogenannten "hopping"-Mecha-

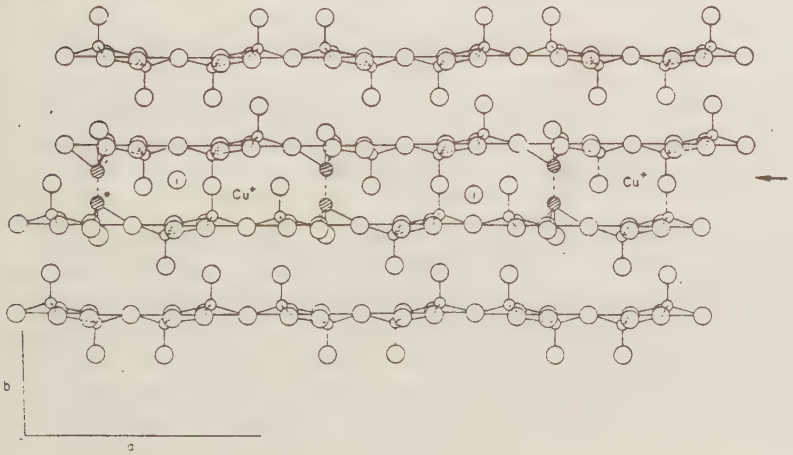
nismus entlang einer Schichtebene erfolgen:

$$2\ V^{5+} + O^{2-} \longrightarrow 2\ V^{4+} + 1/2\ O_2 + \square$$

Die Bezeichnung □ soll eine Sauerstoffleerstelle kennzeichnen. Wird jetzt dieser Mechanismus auf die untersuchte Oxidationsreaktion angewendet, so sollte aus 2 V^{5+}-Einheiten jeweils ein Sauerstoffatom für die Gasphasenoxidation zur Verfügung gestellt werden können.

Wenn Fehlstellen im Gittersystem von Vanadinpentoxid vorhanden sind, können diese nach einem Vorschlag von Perlstein /80/ durch Einlagerung von Zwischengittersauerstoff (Abbildung 55) O_i, wobei es zu einer Verschiebung der Gittersystems kommt, kompensiert werden. Auch diese Art von Sauerstoff ist mit dem Gasphasensauerstoff austauschbar /77/81/. Anstelle der Erzeugung von freien Elektronen durch das Kupferion, das hier beispielhaft aufgeführt ist, können diese durch Fehlstellen im Gitter entstehen, die vorher mit einem Zwischengittersauerstoff besetzt waren. Dadurch bedingt tritt eine Reduktion des fünfwertigen Vanadins zum vierwertigen Vanadin ein.

Abbildung 55: Zwischengittersauerstoff im V_2O_5-System



Der Anteil des Zwischengittersauerstoffs am gesamten Sauerstoff des Vanadinpentoxidgitters beträgt 10% /80/.

Es kann festgehalten werden, daß das O^{2-}-Ion in Form von V=O-Oberflächengruppen den für die Reaktion reaktiven Gittersauerstoff darstellt, dem eine selektive Wirkung zugeschrieben wird /82/, während O_2^- und O^- eine unselektive Wirkung hervorrufen. Weiterhin steht für die Auffüllung des selektiv abreagierten Sauerstoffs (V=O) im "Bulk" des Katalysators der Zwischengittersauerstoff zur Verfügung. Die andere Möglichkeit den Katalysator wieder zu reoxidieren, besteht in der Verwendung von Gasphasensauerstoff.

6.3.2. Wertigkeitszustände des Vanadins im Katalysator

Wie schon aus der in Abschnitt 2.3.2. erwähnten Literaturübersicht ersichtlich ist, liegen bei Oxidationskatalysatoren mehrere Wertigkeitsstufen der metallischen Komponente, also hier des Vanadins, vor. Es stellt sich während der Katalyse ein dynamisches Gleichgewicht der Oxidationszustände ein, welches außer durch die Zusammensetzung des Kontaktes auch von der Reaktionsführung abhängig ist. Die bei der katalytischen Oxidation von V_2O_5-Katalysatoren möglichen Wertigkeitszustände bestehen aus V^{3+}, V^{4+} und V^{5+}, die durch kombinierte naßchemische und spektroskopische Methoden nachgewiesen wurden, wobei laut Literatur nicht geklärt ist, ob das V^{3+}-Ion für die Oxidationsreaktion von Bedeutung ist. Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten spektroskopischen IR- und ESR-Untersuchungen zeigen, daß nur vier- und fünfwertige Oxidationszustände des Vanadins vorliegen.

Beide spektroskopischen Untersuchungen ergeben eindeutig, daß die Wertigkeitszustände des nicht vorbehandelten Katalysators, der in einem reduzierten Zustand vorliegen sollte, sich von den anderen untersuchten Katalysatoren unterscheiden. Aus den IR-Spektren geht scheinbar hervor, daß fünfwertiges Vanadin - charakteristische Schwingung des $(V=O)^{3+}$ bei 1020 cm^{-1} - durch die Vorbehandlung bzw. Reaktion mit Buten-(1) verschwindet. Allerdings darf nicht unterschlagen werden, daß aus der kristallinen Gitterstruktur

bei den angewandten Temperaturen ein amorphes Gittersystem, was zur Folge hat, daß die V=O-Schwingung in den IR-Spektren nicht mehr deutlich genug hervortritt /14/, ausgebildet werden kann. Diese Vermutung kann durch die ESR-Untersuchungen bestätigt werden, da sich aus diesen Untersuchungen eine Abnahme der vierwertigen Vanadinatome, wenn unbehandelter und der mit Luft und Helium vorbehandelter Katalysator miteinander verglichen werden, ergibt. Im einzelnen kann den ESR-Untersuchungen (siehe Abschnitt 6.1.3.) entnommen werden, daß durch die Vorbehandlung mit Luft eindeutig eine Oxidation der vierwertigen Oxidationsstufe des Vanadins zum fünfwertigen Zustand erfolgt. Erst eine Behandlung mit dem Reaktionsgemisch bewirkt eine Erhöhung der Anzahl der Spins. Diese Erhöhung der Spinzahl zeigt, daß etwa 2% des V^{5+} zu V^{4+} reduziert wird; aus der Anzahl von ausgebauten Sauerstoffatomen (siehe Kapitel 6.3.4.) sollten jedoch 2.5% der Vanadin-(V)-Atome reduziert worden sein. Für diese divergierenden Beobachtungen können drei Erklärungen herangezogen werden:

1. Bei den in die Reaktanden eingebauten Sauerstoffatome handelt es sich teilweise um auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Sauerstoff

2. Vanadin wird zum dreiwertigen Vanadin reduziert

3. Bildung von magnetisch gekoppelten V^{4+}-Paaren

Die letzten beiden Erklärungen sind schon für das Verhalten von reinem V_2O_5 bei der Reduktion mit Propylen herangezogen worden /17/, wobei allerdings nach dem neuesten Kenntnisstand die Existenz von V^{3+} während der Reaktion in einem V-P-Al-System nicht als sehr wahrscheinlich gilt, da sonst die Linienbreiten der ESR-Signale Werte von ca. 1000 Gauss annehmen sollten /21/. Zum ersten Punkt ist zu sagen, daß die Pulsversuche einen Hinweis auf die Anwesenheit eines solchen Oberflächensauerstoffs geben, da anfangs der Umsatz ein Maximum aufweist. Dieser Anteil an Sauerstoff kann jedoch nicht 0.5%, sondern nur 0.2% des reagierten Sauerstoffs betragen. Somit kann die Differenz durch eine Kombination von Punkt 1 und

3 beschrieben werden. Aus den spektroskopischen Untersuchungen kann abgeleitet werden, daß der prozentuale Anteil an vierwertigem Vanadin in diesem Katalysatorsystem sich durch die Reaktion mit Buten-(1), was auch schon aus den Pulsversuchen hervorgeht (Kapitel 6.3.4.), verringert. Die Redoxvorgänge werden hauptsächlich durch V^{4+} und V^{5+} bestimmt.

6.3.3. Kinetische Modellvorstellungen zur Abreaktion des Gitter-sauerstoffs

Zur kinetischen Beschreibung der Abreaktion des Sauerstoffs aus dem V_2O_5-Gitter durch den Kohlenwasserstoff wird eine Reaktion 1. Ordnung sowohl hinsichtlich der vorhandenen Sauerstoffatome als auch der Kohlenwasserstoffkonzentration angenommen. Die aufgestellte Gleichung wird dann anhand von experimentellen Daten überprüft. Von folgender einfacher Gleichung wird ausgegangen:

$$x\ B(gas) + V_2O_5 \longrightarrow x\ AO + V_2O_{5-x} \qquad (1)$$

In der Zeit τ eines Pulses reagiert der Kohlenwasserstoff (c_B^o) zu einer bestimmten Konzentration c_B ab, und das Sauerstoffreservoir des Katalysators verringert sich gleichfalls von n_O^o auf n_O^1. Somit kann die Reaktionsgeschwindigkeit wie folgt formuliert werden:

$$r_O = - k_1\ c_B \cdot c_O \qquad (2)$$

Damit ergibt sich folgender einfacher Lösungsansatz:

$$-\frac{dc_O}{c_O} = - k_1\ c_B\ dt \qquad (3)$$

Weiterhin soll die Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffs r_B über einen stöchiometrischen Koeffizienten a mit der Geschwindigkeit der Abreaktion des Sauerstoff zusammenhängen:

$$r_O = a\ r_B \qquad (4)$$

wobei die Konstanten a und k_1 zu einer Konstanten k' zusammengefaßt werden sollen. Für die aktuelle mittlere Sauerstoffkonzentration

im Gitter des V_2O_5 ergibt sich folgende Näherung:

$$[O] = \frac{n_O^o + n_O^1}{m_{Kat} \cdot 2} \qquad (5)$$

mit $n_O^1 = n_O^o - \Delta n_O^1$ (6)

erhält man dann aus Gleichung (5)

$$[O] = \frac{n_O^o - \Delta n_O^1 /2}{m_{Kat}} \qquad (7)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (5) bis (7) und mit der Konstanten $k'' = k'/m_{Kat}$ erhält man aus Gleichung (3) nach einer beliebigen Pulszahl i:

$$\frac{dc_B}{c_B} = -k'' \left(n_O^o - \sum_{i=1}^{i-1} \Delta n_O^i - \frac{\Delta n_O^i}{2}\right) dt \qquad (8)$$

Durch Integration der Gleichung (8) in den Grenzen c_B^o bis c_B bzw. zwischen O und τ ergibt sich für den Umsatz des im i-ten Puls aufgegebenen Butens:

$$\ln(1 - X_B) = -k'' \left(n_O^o - \sum_{i=1}^{i-1} \Delta n_O^i - \frac{\Delta n_O^i}{2}\right) \cdot \qquad (9)$$

Da die Verweilzeit der einzelnen Pulse konstant bleibt, kann diese in die Konstante k'' mit einbezogen werden zu einer Konstanten k:

$$-\ln(1 - X_B) = k \cdot n_O^o - k\left(\sum_{i=1}^{i-1} \Delta n_O^i - \frac{\Delta n_O^i}{2}\right) \qquad (10)$$

Durch eine Auftragung von $-\ln(1 - X_B)$ gegen $\left(\sum_{i=1}^{i-1} \Delta n_O^i - \frac{\Delta n_O^i}{2}\right)$ sollte sich bei richtiger Beschreibung des Vorganges ein linearer Zusammenhang ergeben, aus dessen Steigung k und aus dem Ordinatenabschnitt $k.n_O^o$ hervorgehen.

Aus der Abbildung 56 geht hervor, daß sich die Meßpunkte durch den kinetischen Ansatz zur Beschreibung des Abbaus von Gittersauerstoff beschreiben lassen. Abweichungen von der Linearität treten beson-

ders zu Anfang und gegen Ende der Pulse auf. Da es sich hierbei um eine Beschreibung des Gittersauerstoffs handelt, erscheint es verständlich, daß ein abweichendes Verhalten zu Anfang sichtbar wird. Denn zuerst wird kein Sauerstoff benötigt, der aus dem "Bulk" des Katalysatorgitters stammt. Das gegen Ende der Pulsaufgabe auftretende Abweichen der Sauerstoffmenge von der Linearität ist zum Einen durch die ungenauer zu bestimmenden Produkte gegeben, da der Umsatz kleiner wird, und zum Anderen können außerdem aufgrund des höheren Reduktionsgrades Kohlenwasserstoffe stärker an den Katalysator gebunden werden und somit eine Verfälschung des Meßergebnisses hervorrufen.

Durch eine Auftragung von $\ln(k \cdot n_O^o)$ gegen die reziproke Temperatur (Abbildung 57) läßt sich eine lineare Korrelation aufstellen, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergie für die Verfügbarkeit an Gittersauerstoff ergibt. Erhalten wird eine Aktivierungsenergie von 31 ± 5 KJ/Mol. Ähnliche Experimente sind von Hauffe et al. /46/ vorgenommen worden. Bei den von Hauffe et al. durchgeführten Untersuchungen wurde mit einem kontinuierlich betriebenen Meßsystem der Verlauf der Gewichtsreduktion des Katalysators während der Reaktion solange verfolgt, bis keine Gewichtsänderungen mehr auftraten. Aus den bei verschiedenen Temperaturen (573 bis 723 K) erhaltenen Gewichtsverlusten ließ sich eine Aktivierungsenergie von 30.5 KJ/Mol, welche in guter Übereinstimmung mit der in dieser Arbeit erhaltenen Aktivierungsenergie steht, bestimmen. Wie aus der Abbildung 56 ersichtlich ist, können allerdings keine signifikanten Unterschiede der Steigungen der bei verschiedenen Temperaturen aufgestellten Geraden festgestellt werden. Die Konstante k weist also nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur auf, die allerdings, bedingt durch die für diesen Fall zu ungenaue Meßmethode, nicht einwandfrei erkennbar wird. Die Reaktion zwischen Kohlenwasserstoff und Sauerstoff scheint also nur mit einer kleinen Aktivierungsenergie verbunden zu sein, was auf einen Diffusionsvorgang als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt schließen läßt.

Abbildung 56: Beschreibung des Reduktionsvorganges

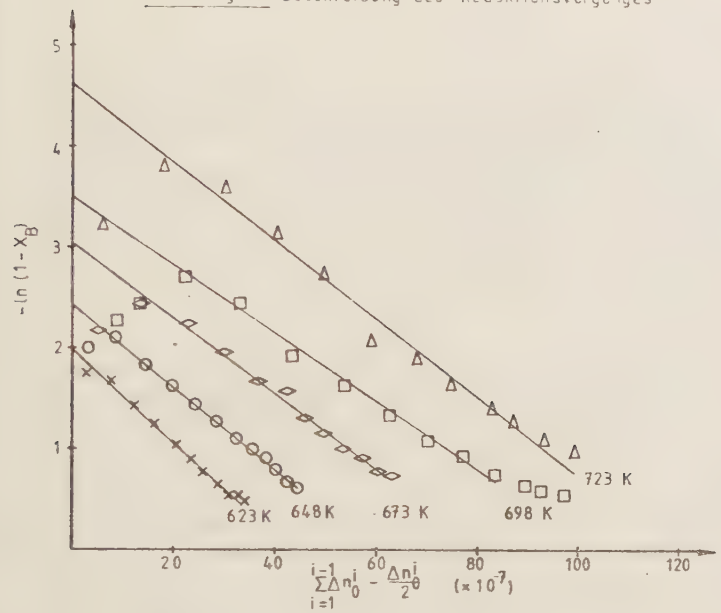
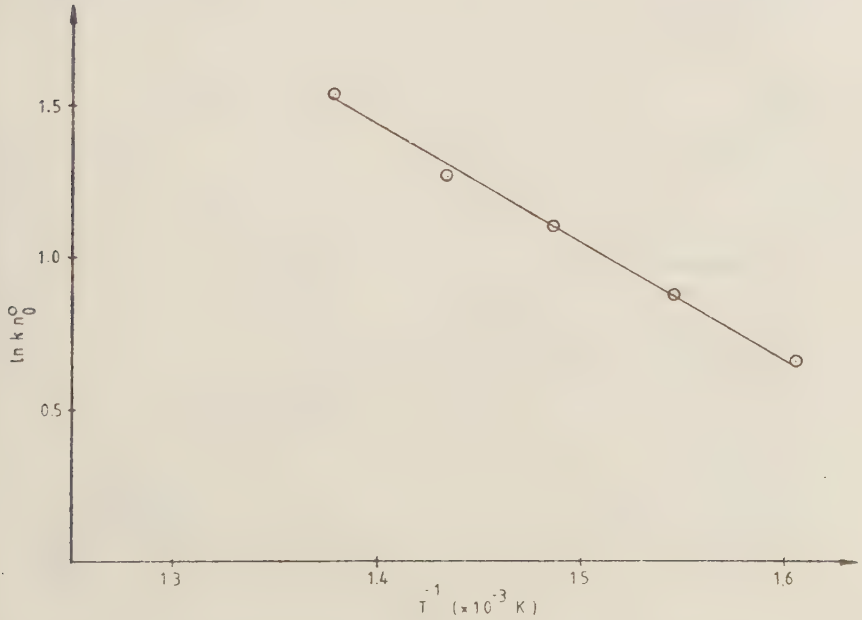


Abbildung 57 Arrhenius - Auftragung



6.3.4. Abhängigkeit der Produktverteilung und der Katalysatoraktivität vom Anteil des abgebauten Gittersauerstoffs

Im folgenden soll auf das entstehende Produktspektrum, das durch irreversibel adsorbierten Sauerstoff und Gittersauerstoff gebildet wird, auf den erzielbaren Umsatz, und schließlich auf die Temperaturabhängigkeit von Produktverteilung und Umsatz eingegangen werden.

Bei Betrachtung der entstehenden Produkte muß berücksichtigt werden, daß diese zum großen Teil durch den Gittersauerstoff gebildet werden. In der Abbildung 58 ist die Abhängigkeit der integralen Sauerstoffmenge - Grundlage für diese Auftragung stellt die Versuchsreihe 1 dar - von der Pulszahl bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die aufgeführten Sauerstoffmengen sind durch Bilanzierung der sauerstoffhaltigen Produkte berechnet worden. Mit steigender Temperatur reagiert je Puls eine ansteigende Menge an Gittersauerstoff; dies weist auf eine ansteigende Mobilität des für die Reaktion zur Verfügung stehenden Gittersauerstoffs hin. Der Begriff der Mobilität des Gittersauerstoffs hat die Bedeutung, daß eine bestimmte Menge an Sauerstoff für die Reaktion mit dem Kohlenwasserstoff zur Verfügung gestellt wird. Wie dem parabolischem Verlauf der einzelnen Kurven zu entnehmen ist, werden mit höheren Pulszahlen die verbrauchten Mengen an Sauerstoff kleiner. Aus dieser Tatsache, die in der Literatur /83/ schon mit CO als Reduktionsmittel aufgeführt ist, läßt sich der Schluß ziehen, daß der Sauerstoff aus dem Gitter nur noch langsam an den Ort der Reaktion gelangt. In der Tabelle 14 ist für die verschiedenen Temperaturen die Summe der gesamten für die Reaktion zur Verfügung gestellten Sauerstoffatome nach 12 Pulsen aufgeführt. Mit wachsender Temperatur steigt die für die Oxidationsreaktion zur Verfügung gestellte Sauerstoffmenge. Wird angenommen, daß die gesamte Katalysatoroberfläche mit einer Monoschicht adsorbierter Sauerstoffmoleküle bedeckt ist, so sollte nach der Gleichung

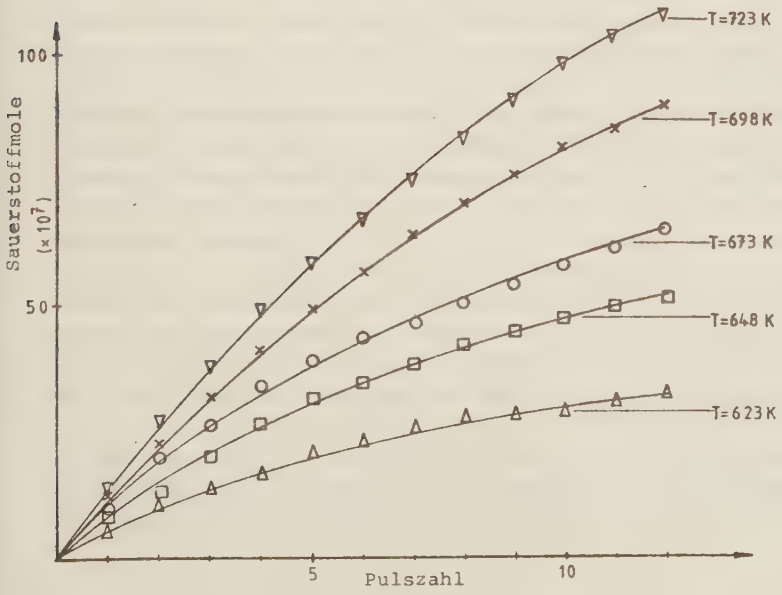
$n_m = O_p/A_s \cdot N_L$, in der O_p gleich 0.2 m^2, A_s der Platzbedarf eines Sauerstoffmoleküls ca. $20 \cdot 10^{-20}$ m^2 und N_L die Lo-

schmidtsche Zahl ist, sich eine Monoschichtbedeckung n_m von 10^{-6} Molen Sauerstoff ergeben. Besonders bei hohen Temperaturen ist die abgebaute Sauerstoffmenge um ein Vielfaches größer als eine hypothetische Monoschichtbedeckung, wie die Angaben in Tabelle 14 zeigen.

Tabelle 14: Temperaturabhängigkeit der verfügbaren Sauerstoffmole

Temperatur/K	Sauerstoffmole · 10^7
623	32.5
648	50.9
673	64.8
698	89.7
723	108.1

Abbildung 58: Integrale Summe an abgebautem Gittersauerstoff



Weiterhin entsprechen die für die Reaktion freigesetzten Sauerstoffmole einer bestimmten Atomzahl an reduzierten Vanadinatomen. Zwischen 623 und 723 K werden Atomzahlen von $1 \cdot 10^{19}$ bis $3.2 \cdot 10^{19}$ an reduziertem Vanadin pro Quadratmeter Oberfläche des Katalysators erhalten, wenn nur eine Reduktion von V^{5+} zu V^{4+} angenommen wird. Laut Literatur /17/ liegen in einer Fläche von einem Quadratmeter $9.8 \cdot 10^{18}$ Vanadinatome innerhalb einer Schicht des Gitters. Unter der Annahme, daß alle Vanadinatome aus einer Schicht jeweils vom fünf- zum vierwertigen Vanadin reduziert werden, können maximal aus drei Schichten an Vanadinatomen für die Reaktion Sauerstoffatome zur Verfügung gestellt werden.

Wird weiterhin angenommen, daß nur Vanadinpentoxid der Sauerstoff entnommen wird, sind beim Gittersauerstoff 2.5% des gesamten Sauerstoffs vom Vanadinpentoxid in die Reaktanden eingebaut worden. Auch diese Angabe befindet sich in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben /45/, wo für den Temperaturbereich von 623 bis 723 K angegeben wird, daß in Abhängigkeit der Katalysatorzusammensetzung für die Reaktion maximal 10% an Sauerstoff zur Verfügung gestellt werden kann.

Daß ein Teil des für die Reaktion zur Verfügung gestellten stark adsorbierten Sauerstoff als Monoschicht auf dem Katalysator vorliegen kann, scheint durch die Betrachtung der Aktivität des Katalysators in Abhängigkeit von der Pulszahl hervorzugehen. Das Maß für die Aktivität des Katalysators ist durch den Umsatz vorgegeben. Im Falle der Durchführung der Versuche in Abwesenheit von Gasphasensauerstoff (Abbildung 11 bis 15) wird in Abhängigkeit von der Pulszahl anfangs ein Maximum der Aktivität durchlaufen. Würde es sich hierbei ausschließlich um eine Art von Sauerstoff handeln, die in die Reaktanden eingebaut wird, so dürfte die Aktivität mit der Pulszahl nur abnehmende Tendenz aufweisen, da sich die Menge an diesem vorhandenem Sauerstoff verringert. Um das Verhalten des Umsatzes in Abhängigkeit von der Pulszahl erklären zu können, kann eine Unterteilung des Sauerstoffs in zwei Arten angenommen werden.

Zum einen kann es sich um Sauerstoff handeln, der in einer Art Mo-

noschicht auf dem Katalysator vorliegt und abgebaut wird (ca. 10^{-6} Mole), und auf der anderen Seite um Gittersauerstoff. Das würde also bedeuten, daß zuerst der Monoschichtsauerstoff abgebaut und dann erst der Gittersauerstoff beansprucht wird, wobei die Abnahme des Umsatzes auftritt, da das Gitter jetzt an Sauerstoff stark verarmt. Mit zunehmender Temperatur wächst das Maximum, d.h. bis zur Abnahme des Umsatzes muß eine größere Pulszahl aufgegeben werden. Somit wird der Anteil an Oberflächensauerstoff mit der Temperatur erhöht. Eine Temperatursteigerung bewirkt also, daß der Katalysator mehr Sauerstoff (besonders Oberflächensauerstoff) für die Reaktion zur Verfügung stellt, was mit Leitfähigkeitsmessungen an V_2O_5 im Einklang steht /84/. Die Leitfähigkeit, die im Zusammenhang mit der Defektstruktur - d.h. Sauerstoffleerstellen - des "Bulks" von V_2O_5 steht, ändert sich oberhalb 623 K (Tammann Temperatur des V_2O_5), da erst ab dieser Temperatur in erhöhtem Maße Leerstellen an Sauerstoff auftreten, wenn ein Reduktionsmittel wie Buten-(1) mit dem Katalysator in Kontakt kommt.

Wie schon bei den Ergebnissen erwähnt, entstehen in Abwesenheit von Gasphasensauerstoff als Produkte MSA, CO und CO_2. Die Entstehung von sauerstoffhaltigen Produkten bei alleiniger Anwesenheit von Gittersauerstoff steht jedoch teilweise im Widerspruch zu veröffentlichten Ergebnissen. Denn laut Untersuchungen von Trifirò, der Pulsuntersuchungen im Mikroreaktor mit Buten-(1) an einem V-P-Mo-O-Kontakt durchführte, wobei für die Analytik nur ein FID-Detektor verwendet worden ist, so daß keine Aussage über die Größe der entstandenen Mengen an CO und CO_2 möglich war, wird bei Abwesenheit von Gasphasensauerstoff kein MSA, sondern nur Butadien gebildet /50/. Dagegen wird von Bordes und Courtine /45/ sowie von Keulks /52/, von Baerns /51/ und Müller /85/ bestätigt, daß eine Oxidation zu sauerstoffhaltigen Produkten nicht von der Anwesenheit des Gasphasensauerstoffs abhängig ist.

Hierbei stellt sich natürlich die Frage, wie diese Unstimmigkeiten erklärt werden können. Besser durchschaubar werden diese scheinbaren Widersprüche, wenn man die Art und Weise der Vorbehandlung des

Katalysators betrachtet, da bei Trifirò keine Aussage über diesen wichtigen Punkt gemacht worden ist. Denn bei Aufgabe von Buten-(1)/Helium-Pulsen auf den technischen Katalysator, der nicht mit Luft vorbehandelt worden ist, entstehen nur noch anfangs Spuren (1%) und bei den darauffolgenden Pulsen überhaupt keine sauerstoffhaltigen Produkte mehr. Und dieses Ergebnis stimmt nun wiederum mit der Aussage von Trifirò überein. Da bei allen sonstigen Durchführungen der Pulsuntersuchungen in der vorliegenden Arbeit eine Vorbehandlung mit Luft gewählt worden ist, können die erhaltenen Ergebnisse nicht direkt mit denen von Trifirò verglichen werden.

Die Art der Vorbehandlung des Katalysators stellt also einen wesentlichen Vorgang für die Buten-(1)-Oxidation dar. Es kommt durch die Vorbehandlung mit Luft zu einer Reoxidation des Katalysatorgitters. Vorhandene Leerstellen werden also mit Sauerstoff aufgefüllt, und dadurch bedingt tritt gleichzeitig eine Überführung eines Teils der vierwertigen Oxidationsstufe des Vanadins in die fünfwertige Oxidationsstufe auf (siehe Kapitel 6.3.2.). Mit diesem Vorgang werden Zentren für die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen zu sauerstoffhaltigen Produkten geschaffen. Dieser fest gebundene Sauerstoff ist selbst durch Spülen mit Helium nicht aus dem "Bulk" des Katalysators zu entfernen. Erst nach Reaktion mit dem Kohlenwasserstoff kommt es zu einer Verarmung solcher Zentren, und damit zu einer Desaktivierung der aktiven Oberfläche. Als Hinweis auf dieses Verhalten kann die Abnahme des Umsatzes mit zunehmender Pulszahl angesehen werden. Weiterhin versucht der Katalysator den Kohlenwasserstoff stärker an sich zu binden, da durch den Verlust von Sauerstoff aus dem Gitter es zur Ausbildung von freien Valenzen kommt, was sich durch eine schlechtere Massenbilanz bemerkbar macht.

Aus der Bildung von MSA, CO und CO_2 kann weiterhin der Schluß gezogen werden, daß der im Gitter enthaltene Sauerstoff sowohl zur selektiven, als auch zur nichtselektiven Oxidation der Kohlenwasserstoffe führt, wofür schon Keulks anhand der Oxidationsreaktion von Propylen zu Acrolein einige Hinweise aufgezeigt hat /52/.

Da bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen eine maximale Selektivität bei einem Reduktionsgrad des Katalysators kleiner als 5 erreicht wird /14/17/, verlangt die Tatsache nach einer Erklärung, warum die MSA-Selektivität abnimmt, wenn doch der Reduktionsgrad des Katalysators anscheinend durch die Buten/Helium-Pulse vermindert wird. Zur Klärung dieser Frage bieten sich zwei Möglichkeiten an. Entweder ist der optimale Reduktionsgrad schon beim ersten Puls erreicht, oder durch die Verminderung von Sauerstoff im Katalysatorgitter tritt eine Desorptionshemmung ein, da nicht mehr so schnell wie notwendig Sauerstoff für die Produktbildung nachgeliefert werden kann. Hinweise auf die erste Möglichkeit ergeben sich aus der Tatsache, daß das Vanadinpentoxid des Standardkatalysators schon zum Teil in etwas reduzierter Form vorliegt, was aus einem Vergleich mit den Ergebnissen am "oxidierten" Katalysator geschlossen werden kann. Denn hierbei erreicht die Ausbeute von MSA erst beim zweiten Puls den maximalen Wert (Abbildung 23 bis 25), während am Standardkatalysator jeweils beim ersten Puls die höchste Selektivität an MSA erzielt wird. Auf der anderen Seite kann argumentiert werden, daß, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der Abreaktion des Kohlenwasserstoffs größer als die Geschwindigkeit ist, um den Sauerstoff aus dem Gitter für die Reaktion zur Verfügung zu stellen, eine verstärkte Adsorption des Kohlenwasserstoffs an den Katalysator die Folge sein kann. Durch diese Desorptionshemmung wird die Bildung von CO_2 bevorzugt. Höchstwahrscheinlich sind also auch Adsorptions-/Desorptionsvorgänge am Katalysator nicht zu vernachlässigen, jedoch müßte sich bei der Durchführung mit dem "oxidierten" Katalysator für den ersten Puls die höchste Selektivität an MSA ergeben, wenn nur allein der letztgenannte Vorgang dominierend wäre.

Mit einem Temperaturanstieg ist eine Erhöhung der Sauerstoffmobilität verbunden. Durch die Erhöhung der Sauerstoffmobilität erreicht jedoch nicht allein die unselektive, sondern auch die selektive Reaktion zu MSA höhere Werte. Außerdem verbessert sich mit Erhöhung der Temperatur die Massenbilanz, was auf eine erhöhte Desorption adsorbierter Produkte schließen läßt. Daß eine schnellere Desorption auch für die Selektivität der entstehenden Produkte entschei-

dend sein kann, geht aus der Tatsache hervor, daß nach Analyse des Produktspektrums noch vom Katalysator Produkte in Form von CO_2 desorbiert werden können. Werden Zwischenprodukte also nicht schnell genug von der Katalysatoroberfläche desorbiert, so tritt eine Durchoxidation dieser Zwischenprodukte ein.

6.3.5. Einfluß von Gasphasensauerstoff auf die Produktverteilung und Katalysatoraktivität

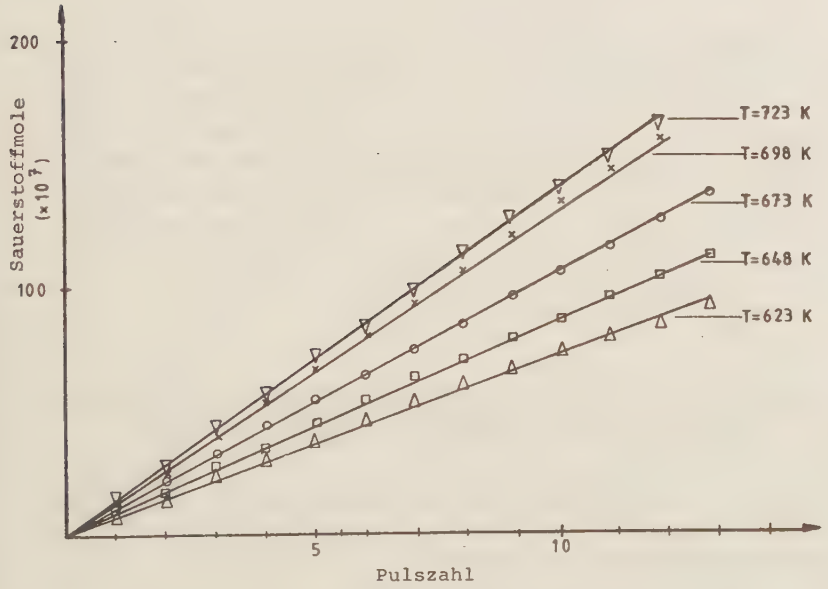
Der durch die Reaktion aus dem Kristallgitter des Vanadinoxids verbrauchte Sauerstoff wird bei Anwesenheit von Gasphasensauerstoff wieder ersetzt. Die Reoxidation des Katalysatorgitters durch den Gasphasensauerstoff scheint bei den aufgeführten Temperaturen jedenfalls ausreichend zu sein, um für jeden aufgegebenen Buten-(1)-Puls eine gleich große Menge an Sauerstoff einbauen zu können. Weiterhin ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen integraler Summe der Sauerstoffmenge und der Pulszahl, wie Abbildung 59 zu entnehmen ist, der die Versuchsreihe 2 zugrunde liegt, was als Hinweis genommen werden kann, daß quasi-stationäre Verhältnisse vorlagen.

Da die für die Reaktion zur Verfügung gestellte Menge an Sauerstoff pro Puls als gleich groß zu bezeichnen ist, sollte eine konstante Aktivität erwartet werden können. Anhand der Abbildung 17 bis 21 kann diese Verhaltensweise bestätigt werden, jedoch ergeben sich bei den ersten Pulsen Abweichungen von diesem Verhalten. Denn der Umsatz befindet sich anfangs unterhalb der konstanten, sich nach 2-4 Pulsen einstellenden Aktivitätswerte, was auf eine Erhöhung der Aktivität der aktiven Zentren durch den Reoxidationsvorgang hindeutet.

Bei Anwesenheit von Gasphasensauerstoff treten neben den schon genannten Produkten CO, CO_2 und MSA noch Furan und in besonderem Maße Methacrolein auf. Auch bei Verwendung des "oxidierten" Katalysators ist eindeutig die Bildung von Methacrolein zu beobachten. Hieraus kann gefolgert werden, daß die Bildung des Methacrolein

nicht über Gittersauerstoff, sondern über eine adsorbierte Sauerstoffspezies verläuft. Die Entstehung von Methacrolein kann durch den von Blanchard vorgeschlagenen Mechanismus über die Bildung einer adsorbierten Cyclopropyl-Spezies /86/ erklärt werden.

Abbildung 59: Integrale Summe an verbrauchtem Sauerstoff



Weiterhin führt die Anwesenheit von Gasphasensauerstoff bei allen Produkten zu konstanten Ausbeuten und damit auch Selektivitäten, nachdem die Aufangsphase überschritten ist. Mit Erhöhung der Pulszahl ist anfangs, d.h. vor Erreichen des konstanten Produktspektrums, eine allmähliche Steigerung der Konzentration an MSA, besonders bei höheren Reaktionstemperaturen, feststellbar. Durch den Reoxidationsprozeß entstehen anscheinend selektivere Zentren, als

wenn der Sauerstoff nicht nachgeliefert wird, was auch aus instationären Untersuchungen in einem Integralreaktor hervorgeht /51/. Dieses Verhalten würde bedeuten, daß die anfänglich vorhandenen aktiven Zentren durch den Kohlenwasserstoff bedeckt werden. Wenn keine Reoxidation durch Sauerstoff erfolgt, bleibt der Kohlenwasserstoff länger als bei Anwesenheit von Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, so daß eine Durchoxidation zu CO und CO_2 begünstigt werden kann.

Eine Temperaturerhöhung führt zu einer Erhöhung des Anteils an CO und CO_2, während der Anteil an MSA stark zurückgeht. Dies ist ein Hinweis auf eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit für die nicht selektive Oxidation, wobei allerdings auch eine Durchoxidation des Maleinsäureanhydrids nicht ausgeschlossen scheint. Die Bildung von CO_2, das außerdem teilweise auch aus Methacrolein entstehen kann, ist vermutlich auf den locker gebundenen Sauerstoff zurückzuführen, da dieser nur in Gegenwart von Gasphasensauerstoff vorhanden sein kann.

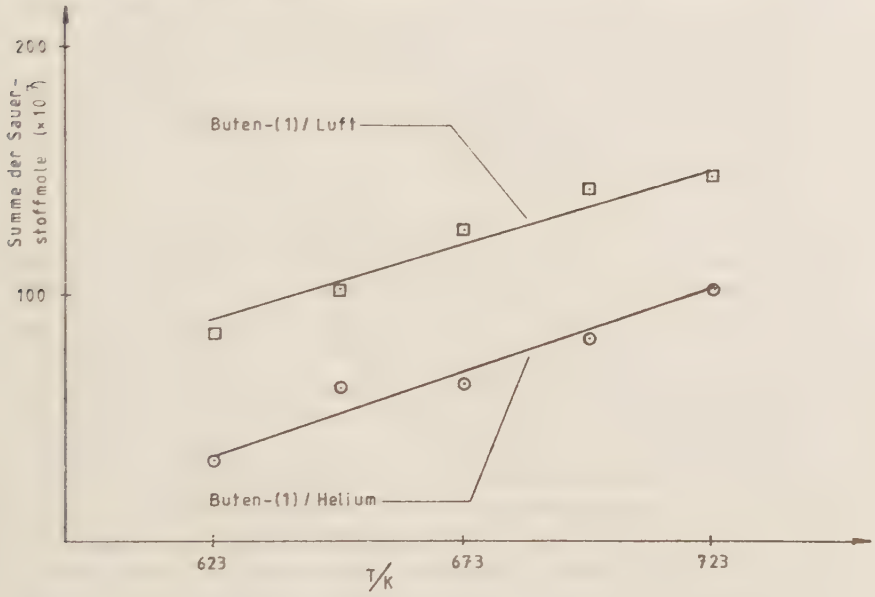
6.3.6. Vergleich der durch unterschiedliche Reaktionsführung erzielten Produktverteilung und Katalysatoraktivität

Zum Vergleich der bei unterschiedlichen Reaktionsführungen erhaltenen Produktverteilungen und Katalysatoraktivitäten werden folgende Versuchsreihen herangezogen:

Butenpulse in Abwesenheit von Gasphasensauerstoff
Buten/Luft-Pulse in den Heliumstrom
Butenpulse in den Luftstrom
Stationäre Fahrweise

Zuerst werden die Unterschiede zwischen den beiden zuerst aufgeführten Verfahrensweisen herausgestellt, wobei außerdem auf den Aspekt der für die Reaktion zur Verfügung gestellten Sauerstoffmenge eingegangen wird.

Abbildung 60: Aufsummierte Menge an abreagiertem Sauerstoff



Ein direkter Vergleich der integralen Sauerstoffmenge - zugrunde gelegt werden die Summen an Sauerstoffatomen nach 12 Pulsen - zeigt deutlich (Abbildung 60), daß eine Temperatursteigerung bei beiden Durchführungen einen Anstieg der für die Reaktion zur Verfügung gestellten Menge an Sauerstoff bewirkt. Im Falle der Verwendung von Gasphasensauerstoff wird bei der gleichen Temperatur und der gleichen Pulszahl so gut wie doppelt so viel Sauerstoff in die Produkte eingebaut als bei Verwendung von Gittersauerstoff. Diese Tatsache ist natürlich insofern nicht überraschend, wenn man berücksichtigt, daß der durch die Reaktion aus dem Gitter entfernte Sauerstoff wieder ersetzt werden muß, und für diesen Vorgang muß natürlich Sauerstoff wieder dem Gitter zugeführt werden.

Diese Erneuerung von Gittersauerstoff kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Es besteht entweder die Möglichkeit, daß der Sauerstoff aus der Gasphase eingebaut wird oder aber der Sauerstoff

aus dem Feststoffinneren an die Oberfläche des Katalysators diffundiert, um die sauerstoffverarmten Zentren neu aufzufüllen /87/. Hierbei ist natürlich bei der Auffüllung der Leerstellen der Katalysatoroberfläche durch den Gittersauerstoff nur eine begrenzte Erneuerung der aktiven Zentren mit Sauerstoff möglich, da sonst der Gitterverband teilweise auseinanderfallen kann. Dagegen wird bei Anwesenheit von Gasphasensauerstoff das Reservoir an aktivem Sauerstoff nicht erschöpft.

Allerdings stehen dem Vorteil einer hohen Konzentration an Gasphasensauerstoff auch einige Nachteile, d.h. negative Auswirkungen, auf die Produktverteilung gegenüber. Statt der selektiven Bildung von MSA kommt es nämlich ab 673 K zu einer vermehrten Bildung von CO_2 gegenüber MSA. Die Anwesenheit dieser hohen Konzentration an Sauerstoff bedingt also nicht nur eine stetige Reoxidation des Katalysators, sondern läßt außerdem auf eine besonders aktive aber nicht selektiv wirkende Sauerstoffspezies schließen. Da aber die Diffusion von Sauerstoff durch den Festkörper schneller als der Oberflächenaustausch von Sauerstoff ist /81/, sollte diese aktive Spezies nicht fest in den Gitterverband des Katalysators eingebaut sein, sondern nur locker adsorbiert vorliegen. Durch diese adsorbierte Spezies erfolgt in höherem Ausmaße ein unselektiver Angriff des Sauerstoffs auf den Kohlenwasserstoff.

Hieraus läßt sich der Schluß ziehen, daß die Sauerstoffaufnahme des Gitters nicht schneller als der Einbau des Sauerstoffs in das Gitter sein darf, da sonst eine Schicht von locker auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Sauerstoff ausgebildet wird. Bei niedrigen Temperaturen, wo noch die Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffs relativ klein ist, kann der Gasphasensauerstoff noch in das Gitter eingebaut werden, so daß eine selektive Reaktion stattfindet. Durch Erhöhung der Temperatur erhöht sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffs, so daß zum großen Teil eine Reaktion mit dem locker adsorbierten Sauerstoff stattfindet. Bei Abwesenheit von Gasphasensauerstoff kommt es daher zu einer Steigerung der Ausbeute von MSA, da nur Gittersauerstoff und irreversibel adsorbierter Sauerstoff für die Reaktion zur Verfügung gestellt wird.

Ein Vergleich der Katalysatoraktivität zwischen den Versuchsreihen, in denen Buten/Helium-Gemische auf einen von Helium oder Luft umgebenen Katalysator gepulst werden, liefert in Abhängigkeit von der Pulszahl unterschiedliche Ergebnisse. Während bei der letzteren Durchführung sich eine konstante Aktivität einstellt, kommt es bei Anwesenheit von Helium als Trägergas zu einer abnehmenden Katalysatoraktivität. Hierfür bietet sich die Erklärung an, daß durch den ständigen Sauerstoffstrom sich Vanadin in einem stationären, also konstanten Oxidationszustand befindet (vergl. Kapitel 6.3.2.), während bei Abwesenheit von Gasphasensauerstoff es zu einer anhaltenden reduzierenden Wirkung durch die Buten-Pulse kommt, so daß der Oxidationszustand des Katalystors abnimmt. Außerdem steht im letzteren Fall für die Oxidation theoretisch nur 10% des gesamten an Vanadin gebundenen Sauerstoffs für die Reaktion zur Verfügung (vergl. Kapitel 6.3.1.) - die experimentelle Untersuchung ergibt einen Betrag von 2.5% des an Vanadin gebundenen Sauerstoffs bei der höchsten Reaktionstemperatur - , wogegen bei Anwesenheit von Gasphasensauerstoff Leerstellen wieder mit Sauerstoff aufgefüllt werden können. Die mit der Temperatur steigende Aktivität, die übrigens bei allen in diesem Kapitel behandelten Versuchsreihen auftritt, kann der steigenden Mobilität des Sauerstoffs mit der Temperatur zugeordnet werden.

Eine Betrachtung der absoluten Umsatzwerte der beiden Versuchsreihen ergibt, daß in dem Falle, wo ständig Gasphasensauerstoff vorhanden ist, eine geringere Aktivität beobachtet werden kann. Dies würde bedeuten, daß durch eine Vorbelegung mit Sauerstoff die Adsorption von Buten-(1) behindert sein kann, und somit die Reaktionsaktivität kleiner ist.

Bei Aufgabe der Buten-Pulse in den Luftstrom weist die Anwesenheit von Methacrolein auf die Gegenwart von locker adsorbierten Sauerstoff hin. Die Abhängigkeit der Produktverteilung von der Pulszahl kann nicht verglichen werden, da sich bei Pulsaufgabe von Buten in den Luftstrom ein konstantes Produktspektrum über die Pulse ergibt. Bei einem Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Produktverteilungen der Versuchsreihen 1 und 4 ergibt sich für die beiden Ver-

suchsreihen bei gleichen Bedingungen ein ähnliches Bild. Während CO und CO_2 mit der Temperatur ansteigen, erreicht MSA bei Pulsen in den Luftstrom ab 698 K konstante Ausbeute, und bei Buten-Pulsen in den Heliumstrom wird bei 698 K der maximale Wert für die Ausbeute erhalten. Daß bei beiden Untersuchungen eine hohe Ausbeute an MSA bei hohen Temperaturen erhalten wird, läßt vermuten, daß der unselektive Reaktionsschritt besonders von der Anwesenheit des Gasphasensauerstoffs während der Reaktionsphase abhängig ist. Denn sobald dieser, wie bei Aufgabe von Buten/Luft-Pulsen, während der Reaktionsphase anwesend ist, wird die maximale Ausbeute an MSA schon bei 648 K erhalten. Sowohl bei der Aufgabe von Buten/Luft-Pulsen in Helium als auch bei der Aufgabe von Buten/Helium-Gemischen in den Luftstrom werden konstante Aktivitäten erhalten, wobei diese für die zuerst genannte Versuchsdurchführung größer ist. Bei der Durchführung kommt es zu einer Reoxidation während der Reaktionsphase, und im zweiten Falle tritt dieser Reoxidationsprozeß vor und nach der eigentlichen Reaktion ein.

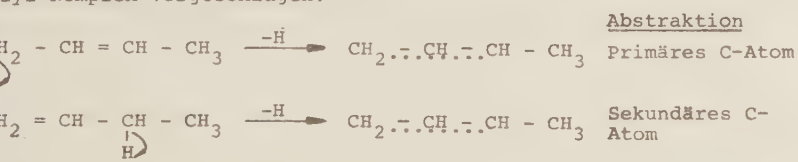
Ein Vergleich der Produktverteilung und der Katalysatoraktivität der drei abgehandelten Versuchsreihen mit der stationären Fahrweise ergibt unterschiedliche Aussagen. Zwar ergeben sich außer für die Untersuchung unter Ausschluß von Gasphasensauerstoff gleiche Produktverteilungen, jedoch sind die Betriebsbedingungen nicht übertragbar. Besonders die Katalysatoraktivität ist gegenüber den drei anderen Versuchsreihen geringer. Denn bei den stationären Untersuchungen mußte die Verweilzeit gegenüber dem Pulsverfahren vergrößert werden, um einen annehmbaren Umsatz bei 623 K verzeichnen zu können. Die Belastung des Katalysators durch den Kohlenwasserstoff nimmt somit in nicht unerheblichem Maße Einfluß auf die Aktivität des Katalysators. Verantwortlich für dieses Verhalten können Adsorptions-/Desorptionsvorgänge auf der Katalysatoroberfläche sein, die durch die verschiedenen Bedeckungsgrade auf dem Katalysator beeinflußt werden können. Dadurch hervorgerufen tritt eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktanden ein, so daß Ausbeute und Selektivität der verschiedenen Produkte der beiden Fahrweisen nicht miteinander verglichen werden können, wenn gleiche Betriebsbedingungen vorliegen.

Ein ähnliches Verhalten der Produktverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur wird bei der stationären und der pulsierenden Fahrweise der Reaktion erhalten, wenn bei der Pulsfahrweise während der Reaktionsphase Gasphasensauerstoff vorhanden ist, also im Falle der Aufgabe von Buten/Luft-Pulsen. Bei diesen beiden Versuchsreihen treten nämlich schon bei 648 K die maximalen Ausbeuten an MSA auf, während bei den beiden anderen Versuchsreihen erst bei 698 K eine maximale Ausbeute an MSA erreicht wird, da im Augenblick der Reaktion nur eine begrenzte Menge an Sauerstoff für die Oxidationsreaktion zur Verfügung steht (siehe Kapitel 6.3.1.).

6.3.7. Vorstellungen über die ablaufenden Reaktionen

Bei Betrachtung der einzelnen Reaktionswege läßt sich der Ablauf der Oxidationsreaktion in einen unselektiven Reaktionszweig (CO, CO_2) und einen selektiven Reaktionsweg (Furan, MSA) unterteilen. Die Entstehung dieser Produkte soll im folgenden diskutiert werden, wobei die Ergebnisse mit in der Literatur vorhandenen Vorstellungen verglichen werden.

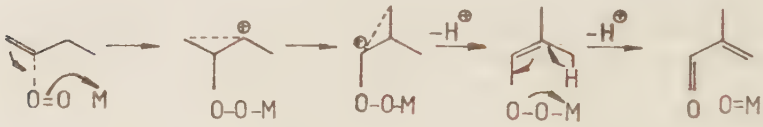
Als erster Reaktionsschritt der Oxidationsreaktion wird in der Literatur /92/ die Abstraktion des H-Atoms über einen adsorbierten π-Allyl-Komplex vorgeschlagen.



Aus energetischen Gründen sollte die Bildung eines sekundären Radikals /89/ wahrscheinlicher als die kurzzeitige Ausbildung eines primären Radikals sein. Nachprüfbar ist diese Aussage, indem als Reaktand Buten-(1) und Buten-(2) eingesetzt werden. Da nämlich nur Buten-(1) die Bildung eines sekundären Radikals erlaubt, während durch Buten-(2) ausschließlich ein primäres Radikal entsteht, sollten sich verschiedene Umsätze ergeben. Für Buten-(1) als Reak-

tand ergibt sich, was deutlich bei 623 K sichtbar ist, eine höhere Aktivität (86% Umsatz), als wenn cis-Buten-(2) eingesetzt wird (51% Umsatz), was durch oben angeführten Sachverhalt begründet werden kann.

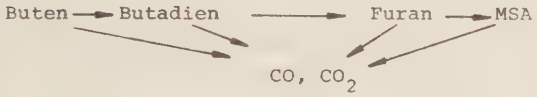
Wie schon kurz in Kapitel 6.3.5. erwähnt, kann bei Anwesenheit von Gasphasensauerstoff während der Reaktion der Angriff des Sauerstoffs nicht nur in Allylstellung, sondern auch direkt an der Doppelbindung erfolgen, was die Entstehung nicht erwünschter Produkte zur Folge hat. Hierbei sollte es sich um einen möglichst nur lokker an den Katalysator adsorbierten Sauerstoff, und nicht um Gittersauerstoff, handeln. Durch einen solchen unselektiven Angriff



des Sauerstoffs kann nämlich die Bildung des Methacroleins, das leicht weiter oxidiert werden kann, erklärt werden. Nach Angriff des Sauerstoffs an der Doppelbindung des Olefins entsteht Methacrolein über die Bildung einer adsorbierten Cyclopropylspezies /86/, gefolgt von einem klassischem sigmatropen 1.2-Methylshift.

Durch den Einsatz verschiedener Zwischenprodukte läßt sich die Reaktion weiter verfolgen. Buten liefert hautpsächlich CO, CO_2 und MSA. Bei einer Reaktionstemperatur von 673 K werden bei Verwendung von Butadien schon 14% Selektivität an MSA erreicht, die bei der gleichen Durchführung bei Einsatz von Buten-(1) erst bei 698 K erhalten werden. Mit Furan kann dagegen über einen längeren Zeitraum eine konstante Aktivität des Katalysators erzielt werden, weil nur noch zwei Sauerstoffatome für die Reaktion zum MSA benötigt werden. Bei allen Zwischenprodukten entstehen außerdem CO und CO_2. Weitere Hinweise auf den Reaktionsablauf ergeben sich aus dem Einfluß auf die Produktverteilung, wenn die Verweilzeit variiert wird. Hierbei bewirkt eine Verlängerung der Verweilzeit eine Erhöhung der Aus-

beute und Selektivität von CO_2 (Abbildung 28 bis 32), während bei Methacrolein und Furan der umgekehrte Effekt auftritt. Außerdem muß noch die Durchoxidation von MSA zu CO und CO_2 berücksichtigt werden, die bei längeren Verweilzeiten besonders deutlich wird, wenn höhere Reaktionstemperaturen angewendet werden. Aus diesen Tatsachen erscheint folgendes Reaktionsschema anwendbar:



Die Bildung von MSA bei höheren Temperaturen kann weiterhin durch die Menge an Buten-(1) pro Puls beeinflußt werden. Denn auf diese Art der Durchführung der Oxidationsreaktion bezogen bewirkt eine hohe Oberflächenbelastung mit Kohlenwasserstoff pro Puls bei höheren Temperaturen (bei 698 K) eine Vermeidung der Durchoxidation zu CO_2. Bei Temperaturen unterhalb 698 K kommt dieser Effekt noch nicht zum Tragen, da dann noch keine Durchoxidation in merklichem Ausmaße einsetzt. Dieser Sachverhalt deutet wiederum darauf hin, daß mit steigender Temperatur eine größere Anzahl an Sauerstoffatomen für die Oxidationsreaktion zur Verfügung gestellt wird. Deshalb wird bei hohen Sauerstoffkonzentrationen auf der Katalysatoroberfläche in erhöhtem Maße CO_2 gebildet, wenn nicht gleichzeitig auch die Kohlenwasserstoffmenge pro Puls erhöht wird, um dieses Sauerstoffangebot absättigen zu können.

7. SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Durch die Pulsuntersuchungen kann die Annahme eines Redox-Mechanismusses nach Mars und van-Krevelen /88/ bestätigt werden, da mit dem Gittersauerstoff eindeutig sauerstoffhaltige Produkte entstehen. Eine Unterteilung des an der Reaktion mitwirkenden Sauerstoffs in verschiedene Spezies (O^-, O_2^- und O^{2-}) ist nicht direkt möglich. Aus der Literatur geht jedoch hervor, daß mit der Temperaturerhöhung die O^{2-}-Konzentration auf Kosten des O^--Ions ansteigt. Gleichzeitig weist die Selektivität von MSA bei Verwendung von Gittersauerstoff mit wachsender Temperatur steigende Tendenz auf. Somit läßt sich ein Zusammenhang zwischen O^{2-}-Ion und Gittersauerstoff vermuten.

Mit steigender Temperatur ist allgemein eine Steigerung der Verfügbarkeit des Sauerstoffs verbunden. Da die katalytische Aktivität mit der Temperatur anwächst /90/, scheint der Reoxidationsschritt durch den Sauerstoff für die Oxidationsreaktion geschwindigkeitsbestimmend zu sein.

Beim Übergang vom vollständig oxidierten Katalysator zum reduzierten Kontakt läßt sich ein Maximum an Selektivität für MSA feststellen. Die selektiv wirkende Spezies ist also auch vom Oxidationszustand und nicht nur von dem Angebot an Sauerstoff abhängig.

Zur Feststellung, ob und inwieweit Vanadin durch den Kohlenwasserstoff reduziert werden kann, und nicht nur der Sauerstoff aus der Oberfläche des Katalysators entnommen wird, sind weitere Untersuchungen notwendig. Vorteilhaft wäre hierbei eine oberflächenspezifische spektroskopische Umtersuchungsmethode, so daß eine direkte Verbindung zwischen Oxidationszustand der Katalysatoroberfläche und der auftretenden Produktverteilung hergestellt werden könnte.

Ein zu lösendes Problem stellen nach wie vor die Adsorptionseigenschaften von Buten-(1) bzw. der Zwischen- und Endprodukte dar, weil mit dem in dieser Arbeit angewendetem Verfahren ledig-

lich Adsorptionswärmen ermittelt werden konnten, die relativ weit von der eigentlichen Reaktionstemperatur entfernt gemessen worden sind, bedingt durch die Eigenschaften der Meßmethodik. Hilfreich wäre in diesem Falle ein Meßverfahren, bei welchem selektiv nur die Elutionskurve der Eingangssubstanz bestimmt werden kann.

8. LITERATURVERZEICHNIS

1) H.Haase, Chem. Ing. Techn. 44, 80 (1972)
2) K.Wohlfahrt, G.Emig, Hydroc. Proc. 60, 83 (1980)
3) F.Budi, A.Neri, G.Stefani, Hydroc. Proc. 61, 159 (1982)
4) P.Kripylo, Chem. Techn. 33, 299 (1981)
5) M.Akimoto, E.Echigoya, J. Cat. 29, 191 (1973)
6) V.Ya.Shipailo, E.V.Fedevich, D.K.Tolopko, Kinet. Kat. 18, 665 (1977)
7) M.Carbucchio, F.Trifiró, P.L.Villa, Z. Phys. Chem. 106, 237 (1977)
8) D.J.Hucknall, "Selektive Oxidation of Hydrocarbons" Academic Press, London 1974
9) S.Yashida, I.Iguchi, S.Ishida, K.Tamara, Bull. Chem. Soc. Japan 45, 376 (1972)
10) M.Ai, Bull. Chem. Soc. Japan 43, 3490 (1970)
11) M.Ai, Sekiyu Gukkai Shi 14, 324 (1971)
12) Patent von R.O.Kerr, US3,156,707
13) Patent von D.Marshall, Brt.1,070,642
14) M.Nakamura, K.Kawai, Y.Fujiwara, J. Cat. 34, 345 (1974)
15) R.L.Varma, D.N.S.Saraf, J. Cat. 55, 381 (1978)
16) R.Fricke, H.-G.Jerschkewitz, G.Lischke, G.Öhlmann, Z. anorg. allg. Chem. 448, 23 (1979)
17) A.Bielanski, K.Dyrek, E.Serwicka, J. Cat. 66, 316 (1980)
18) H.G.Hecht, T.S.Johnstone, J. Chem. Phys. 46, 23 (1971)
19) H.Takahashi, M.Shiotani, H.Kobyashi, J.Sohma, J. Cat. 14, 134, (1969)
20) M.Akimoto, M.Usami, E.Echigoya, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 2195 (1978)
21) G.Martini, F.Trifiró, A.Vaccari, J. Phys. Chem. 86, 1573 (1982)
22) P.Sunderland, Ind. Eng. Chem. Prod.Res.&Dev. 15, 90 (1976)
23) M.Ai, Bull. Chem. Soc. Japan 47, 3074 (1974)
24) S.Ogasawara, R.Cvetanovič, J. Cat. 2, 45 (1963)
25) P.Schneider, J.M.Smith, AIChE J. 14, 762 (1968)
26) K.Kochloefl, P.Schneider, R.Komers, F.Jőst, Collect. Czech. Chem. Commu. 32, 2456 (1967)
27) R.Komers, K.Kochloefl, Collect. Czech. Chem. Commu. 32, 3679 (1967)

28) M.Kubin, Collect. Czech. Chem. Commu. 30, 1104 (1965)
29) M.Kubin, Collect. Czech. Chem. Commu. 30, 2900 (1965)
30) E.Kucera, J. Chromat. 19, 237 (1965)
31) M.Suzuki, J.M.Smith, Chem. Eng. Sci. 26, 221 (1971)
32) T.Furusawa, J.M.Smith, M.Suzuki, Catal. Rev.-Sci. Eng. 13, 43 (1976)
33) E.Christoffel, K.H.Röbschläger, Chem. Ing. Techn. 50, 796 (1978)
34) S.K.Gangwal, R.R.Hudgins, P.L.Silveston, Canad. J. Chem. Eng. 57, 609 (1979)
35) S.K.Gangwal, R.R.Hudgins, P.L.Silveston, Canad. J. Chem. Eng. 58, 33 (1980)
36) R.J.Sampson, D.Shooter, Oxid. Comp. Rev. 1, 225 (1965)
37) M.Ai, P.Boutry, R.Montarnal, Bull. Soc. Chim. France 2775 (1970)
38) M.Ai, P.Boutry, R.Montarnal, Bull. Soc. Chim. France 2783 (1970)
39) V.I.Ostroushko, Yu.D.Kernos, S.D.Saratova, B.L.Moldavski, Neftekhimiya 9(6), 886 (1969)
40) V.I.Ostroushko, Yu.D.Kernos, I.I.Ioffe, Neftekhimiya 12 (3), 362 (1972)
41) H.Seeboth, B.Kubias, H.Wolf, B.Lücke, Chem. Techn. 28, 730 (1976)
42) M.Blanchard, G.Longuet, G.K.Boreskov, V.S.Muzykantov, G.I.Panov, Bull. Soc. Chim. France 814 (1971)
43) C.F.Cullis, Ind. Eng. Chem. 59, 19 (1967)
44) A.Bielanski, J.Haber, Catal. Rev.-Sci. Eng. 19, 1 (1979)
45) E.Bordes, P.Courtine, J. Cat. 57, 236 (1979)
46) K.Hauffe, K.M.Abd El-Salaam, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 1321 (1978)
47) K.Hauffe, K.M.Abd El-Salaam, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 811 (1979)
48) R.J.Kokes, H.Tobin, P.H.Emmett, J. Am. Chem. Soc. 77, 5860 (1955)
49) D.Brikč, F.Trifirò, H.Hoffmann, Chem. Ztg. 100, 529 (1976)
50) D.Brikč, F.Trifirò, Ind. Eng. Chem. Prod. Res.&Dev. 18, 333 (1979)
51) A.Zein El Deen, M.Baerns, Proceedings of the Vth Ibero-American Symposium on Catalysis, Vol.2, 67 (1979)
52) G.W.Keulks, J. Cat. 19, 232 (1970)
53) J.F.Brazdil, D.D.Suresh, R.K.Grasselli, J. Cat. 66, 347 (1980)

54) T.Hattori, Y.Murakami, J. Cat. 10, 114 (1968)
55) T.Hattori, Y.Murakami, J. Cat. 12, 166 (1968)
56) T.Hattori, Y.Murakami, J. Cat. 31, 127 (1973)
57) T.Hattori, Y.Murakami, J. Cat. 33, 365 (1974)
58) M.Boudart, D.E.Mears, M.A.Vannice, Ind. Chim. Belg. Suppl. 32, 281 (1967)
59) P.E.Eberly, C.N.Kimberlin, Trans. Farad. Soc. 57, 1169 (1961)
60) S.Vavallaro, P.Antonucci, N.Van Truong, N.Giordano, J.C.J.Bart, Z. Phys. Chem. 262, 996 (1981)
61) J.M.Smith, Chemical Engeneering Kinetics, S. 303 2nd Edition, Mc Graw-Hill, Chem. Eng. Series, 1981
62) H.L.Ritter, L.C.Drake, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 17, 789 (1945)
63) R.Haul, G.Dümbgen, Chem. Ing. Tech. 32, 349 (1960)
64) R.Haul, G.Dümbgen, Chem. Ing. Tech. 35, 586 (1963)
65) J.B.Galeski, J.W.Hightower, Can. J. Chem. Eng. 48, 151 (1970)
66) K.H.Röbschläger, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1979
67) R.Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Bd. 3/2, S. 271, BI Hochschultaschenbücher 1969
68) B.Müller, M.Baerns, Chem. Ing. Techn. 52, 826 (1980)
69) B.Müller, M.Baerns, J. Chromat. 214, 217 (1981)
70) E.Kreyszig, Statistische Methoden und ihre Anwendungen, S. 33, 6.Auflage, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1975
71) R.A.Mischke, J.M.Smith, Ind. Eng. Chem. Fundamentals 1, 288 (1962)
72) Landolt-Börnstein Bd. 2/4.Teil Springer-Verlag 1961
73) A.Ramstetter, Private Mitteilung (1981)
74) M.A.Vannice, S.H.Hyun, B.Kalpakci, W.C.Liau, J.Cat. 56, 358 (1979)
75) Le Duy Duc, Private Mitteilung (1981)
76) L.Imre BMFT-Statusseminar Heterogene Katalyse, Frankfurt/M. (1982)
77) Y.Kera, K.Hirota, J. Phys. Chem. 73, 3973 (1969)
78) R.Gopal, C.Calvo, J. Sol. State Chem. 5, 432 (1972)
79) F.R.Landsberger, P.J.Bray, J. Chem. Phys. 53, 2757 (1970)
80) J.H.Perlstein, J. Sol. State Chem. 3, 217 (1971)
81) E.R.S.Winter, J. Chem. Soc. (London), A 2889 (1968)

82) A.Anderson, J. Sol. State 42, 263 (1982)
83) G.C.Bond, A.J.Sárakany, J. Cat. 57, 476 (1979)
84) H.Clark, D.J.Berets, Adv. Cat. 9, 204 (1957)
85) B.Müller, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1981
86) J.C.Delgrange, M.Blanchard, Bull. Soc. Chim. France 1093 (1971)
87) B.Grzybowska, J.Haber, W.Marczewski, L.Ungier, J.Cat. 42, 327 (1976)
88) P.Mars, D.W.van Krevelen, Spec. Suppl Chem. Eng. Sci. 3, 41 (1954)
89) N.S.Isaacs, Reactive Intermediates in Organic Chemistry, S.329, Wiley & Sons, London 1975
90) J.L.Portefaix, F.Figueras, Chemical and Physical Aspects of Catalytic Oxidation, CNRS Paris S.157, 1979
91) Handbook of Chemistry and Physika, CRC Press 55th Edition 1974
92) W.M.Sachtler, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 82, 243 (1963)
93) M.Niwa, H.Ando, Y.Murakami, J. Cat. 70 1 (1981)

9. ANHANG

9.1. Definition von Umsatz, Ausbeute und Selektivität

Zur Berechnung der in den Darstellungen aufgeführten Größen wie Umsatz, Ausbeute und Selektivität sind die üblichen Formeln angewendet worden.

Umsatz: $$X = \frac{c_B^o - c_B}{c_B^o} \cdot 100 \quad \text{in \%}$$

Mit diesem Umsatz ist der Oxidationsumsatz und nicht der Gesamtumsatz gemeint, da Butadien sowie 2-Butene und Buten-(1) nur als gesamte C_4-Fraktion erfasst werden konnte.

Ausbeute: $$Y_i = \frac{c_i \cdot z_i}{c_B^o \cdot 4} \cdot 100 \quad \text{in C-Atom\%}$$

Aus den beiden oberen Größen ergibt sich die Selektivität

Selektivität: $$S_i = \frac{Y_i}{X} \cdot 100 \quad \text{in C-Atom\%}$$

9.2. Definition von K_a (Adsorptionsgleichgewichtskonstante)

Für die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit einer adsorbierenden Komponente an ein Adsorbens gelten folgende Gleichungen:

$$r_a = k_a \, n_g \, (n_m - n_a)$$

$$r_d = k_d \, n_a$$

Stehen der Adsorptions- und Desorptionsvorgang im Gleichgewicht, so ergibt sich:

$$k_a \, n_g \, (n_m - n_a) = k_d \, n_a$$

Nach Division durch n_m erhält man:

$$k_a \cdot n_g \left(1 - \frac{n_a}{n_m}\right) = k_d \frac{n_a}{n_m}$$

Da der bei den durchgeführten Messungen adsorbierte Betrag nur sehr klein ist, kann letztere Gleichung in gekürzter Form dargestellt werden:

$$k_a \cdot n_g = k_d \frac{n_a}{n_m}$$

Für die Adsorptionsgleichgewichtskonstante gilt per definitionem:

$$K_a = \frac{n_a}{n_g}$$

und somit

$$K_a = \frac{k_a \cdot n_m}{k_d}$$

In der so definierten dimensionslosen Adsorptionsgleichgewichtskonstanten ist also noch die Monoschichtkapazität enthalten.

9.3. Berechnung der Anzahl der Spins

Zur Ermittlung der Anzahl von Spins wurde eine Probe mit bekannter Spinzahl (Kohlenstoff) herangezogen, wobei der Fläche des ESR-Signals $6.9.10^{15}$ Spins entsprechen. Da weiterhin die eingewogene Menge an Katalysator bekannt ist, kann die Spinanzahl pro Gramm Katalysator berechnet werden.

Tabelle : Daten zur Berechnung der Spinanzahl

	Eichprobe	Katalysator			
		I	II	III	IV
Flächen	80	1205	355	390	615
Masse/mg	/	4.3	4.0	4.3	4.2

Der g-Faktor setzt sich aus der Planckschen Konstanten (h), der Mikrowellenfrequenz (ν), dem Bohrschen Magneton (μ_B) und aus dem Ursprung des ESR-Signals (H_r) zusammen:

$$g = \frac{h \cdot \nu}{\mu_B \cdot H_r}$$

9.4. Spezifikationsliste

A) Momentenmethode

Nr.	Anzahl	Bauteil	Hersteller	Typ
1	4	Absperrhähne	Legris	4110406
2	1	Digitalvoltmeter	Keithly	179 TRMS
3	3	Druckminderer	L'Air Liquid	HBS 300
4	1	Gaschromatograph	Perkin-Elmer	Sigma 4
5	1	Gassättiger	Eigenbau	
6	2	Heizung	Eigenbau	
7	1	Manometer	Wika	311.160 (1 bar)
8	1	Meßstellenum-schalter	Eigenbau	
9	1	Regeleinrichtung für Heizung	Eigenbau	
10	2	Regelventil	Nupro	B-6SG-MM

11	1	Reinigungspatrone	Messer-Griesheim	96480020
12	1	Schreiber	Metrawatt	Servogor S
13	3	Thermoelemente	Phillips	NiCr/Ni

B) Pulsuntersuchungen bei Reaktionstemperatur

1	6	Absperrhähne	Legris	4110406
2	1	Digitalvoltmeter	Eigenbau	
3	3	Druckminderer	L'Air Liquid	HBS 300
4	1	Gaschromatograph (2 FID)	Varian	2740
5	1	Gaschromatograph (2 WLD)	Varian	1420
6	3	Heizungen	Eigenbau	
7	1	Injektor	Perkin-Elmer	069217
8	1	Integrator	Dialog	308
9	4	Kipphebelventil	Whitey	B-1GS-6MM
10	1	Manometer	Wika	311.160 (1 bar)
11	1	Manometer	Wika	311.160 (10 bar)
12	1	Meßstellen-umschalter	Eigenbau	
13	1	Reaktor	Eigenbau	
14	1	Reaktorheizung	Eigenbau	
15	3	Reinigungspatrone	Messer-Griesheim	96480020
16	4	Regelventile	Nupro	B-6SA-MM
17	2	Schreiber	Metrawatt	Servogor S
18	2	Six-Port-Ventil	Supelco	2-2976 2-2977
19	3	Steuergerät für Heizung	Eigenbau	
20	1	Steuergerät für Heizung	Eigenbau	
21	1	Steuergerät für WLD-Zelle	Eigenbau	
22	5	Thermoelemente	Phillips	NiCr/Ni
23	1	WLD-Zelle	Gow-Mac	

9.5. Tabellen

Tabelle A1: Experimentelle und berechnete Totzeiten

L/u (s)	Experimentelle Totzeit	Berechnete Totzeit
0.7157	1.00 s	0.93 s
0.5611	0.77 s	0.73 s
0.4675	0.55 s	0.60 s
0.4065	0.50 s	0.53 s
0.3698	0.45 s	0.47 s

Tabelle A2: Zusammensetzung des technischen Katalysators (nach Angaben des Katalysatorherstellers)

Komponente	Massenprozent
Al_2O_3	78.00
P_2O_5	9.30
V_2O_5	7.90
C	2.70
Fe_2O_3	0.35
SiO_2	0.29
CuO	0.02
ZnO	0.01

Tabelle A3: Zusammensetzung des hergestellten Katalysators

Komponente	Massenprozent
Al_2O_3	66.67
P_2O_5	18.18
V_2O_5	15.15

Tabelle A4: Analysenbedingungen

a) Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Brückenstrom:	215 mA
Abgleich	: 1
T-Programm	: 4 Minuten die Säule auf 30°C halten, dann mit einer Heizrate von 20°C/min. auf 175°C hochheizen
Trennsäule	: Carbosieve S, 100/120 mesh, 2m x 1/8"
Volumenstrom:	40 ml/min.
Vordruck	: 3.2 bar

b) Flammenionisationsdetektor

Empfindlichkeit:	10^{-11} amps/mV
Abgleich	: 1
Temperatur	: 120°C isotherm
Volumenstrom	: 22 ml/min.
Vordruck	: 3.2 bar
Trennsäule	: 22.5% Diäthylhexylsebacinat + 2.5% Sebacinsäure auf Chromosorb (DES), 80/100 mesh, 2m x 1/8"

Tabelle A5: Ergebnisse der Eichung

Integratoreinheiten	Fehler/ %	Konzentration/10^{-7} mole
a) Eichung CO		
21284 ± 1109	± 5.2	1.3
28078 ± 1203	± 4.3	1.95
42472 ± 2252	± 5.3	2.6
61500 ± 1162	± 1.9	3.9
b) Eichung CO_2		
27500 ± 568	± 2.1	1.3
38215 ± 1822	± 4.8	1.95
52033 ± 518	± 1.0	2.6
76667 ± 480	± 0.6	3.9
101250 ± 1866	± 1.8	5.2
c) Eichung Buten-(1)		
2186557 ± 175337	± 8.0	0.48
3079690 ± 129076	± 4.2	0.63
3306537 ± 32642	± 1.0	0.71
4669002 ± 58852	± 1.3	0.95
12173001 ± 121432	± 1.0	2.5

Tabelle A6: Verwendetes Eichgemisch

Substanz	Vol.%
N_2	95.97
CO	1.50
CO_2	1.52
Buten-(1)	1.05
Butadien-(1.3)	0.96

Tabelle A7: Relative Korrekturfaktoren

Furan	1.5
i-Butyraldehyd	1.52
Methacrolein	1.67
Äthyl-Methyl-Keton	1.52
Butandion	1.52
Crotonaldehyd	1.67
Essigsäure	2.28
Propionsäure	1.52
Acrylsäure	1.92
MSA	1.92

Tabelle A8: Reinheit der verwendeten Gase und Chemikalien

Verbindung	Hersteller	Reinheit
Stickstoff	Messer-Griesheim	99.995%
Helium	Messer-Griesheim	99.995%
Synthetische Luft	Messer-Griesheim	KW-frei, 20/21% O_2
Wasserstoff	Messer-Griesheim	99.95%
Buten-(1)	Messer-Griesheim	99%
trans-Buten-(2)	Messer-Griesheim	99%
cis-Buten-(2)	Messer-Griesheim	99%
Butadien	Messer-Griesheim	99%
Furan	Merck-Schuchardt	98%
Maleinsäureanhydrid	Merck-Schuchardt	99%
Kohlenmonoxid	Messer-Griesheim	99%
Kohlendioxid	Messer-Griesheim	99%

Tabelle A9: Adsorption am technischen Katalysator

Adsorbat: Buten-(1) Katalysatormasse: 812.1 mg

L/u(s)	T=295K			T=306K			T=319K			T=331K		
	P^*_{SA}	P^*_{SE}	Δu_1	P_{SA}	P_{SE}	Δu_1	P_{SA}	P_{SE}	Δu_1	P_{SA}	P_{SE}	Δu_1
0.7992	1.6	1.2	7.1±0.5	1.6	1.2	5.8±0.2	1.6	1.2	4.0±0.1	1.6	1.2	3.8±0.1
0.6273	1.7	1.3	5.8±0.2	1.7	1.3	4.4±0.1	1.7	1.3	3.1±0.1	1.8	1.3	2.9±0.3
0.5186	1.8	1.4	4.2±0.5	1.8	1.4	3.6±0.1	1.9	1.4	2.6±0.1	1.9	1.4	2.3±0.1
0.4465	1.9	1.4	3.7±0.4	1.9	1.4	3.2±0.1				2.0	1.4	1.9±0.1

Adsorbat: trans-Buten-(2) Katalysatormasse: 817.4 mg

	T=293K			T=304K			T=310K			T=324K		
1.1088	1.6	1.2	12.2±0.1	1.6	1.2	9.5±0.5	1.6	1.2	5.2±0.1	1.6	1.2	4.4±0.1
0.7992	1.7	1.3	8.8±0.1	1.7	1.3	6.8±0.2	1.7	1.3	4.2±0.1	1.7	1.3	3.0±0.1
0.6273	1.8	1.4	6.8±0.1	1.8	1.4	4.8±0.2	1.8	1.4	3.2±0.1	1.8	1.4	2.3±0.1
0.5186	1.9	1.4	4.9±0.1				1.9	1.4	2.6±0.1	2.0	1.5	1.7±0.0

Adsorbat: cis-Buten-(2) Katalysatormasse: 817.4 mg

	T=293K			T=303K			T=313K		
1.1088				1.6	1.2	4.8±0.1	1.5	1.2	4.1±0.1
0.7992	1.6	1.2	7.0±0.3	1.6	1.2	4.0±0.1	1.7	1.3	2.9±0.1
0.6273	1.6	1.3	5.1±0.2	1.8	1.4	2.9±0.1	1.8	1.3	2.2±0.0
0.5186	1.8	1.4	3.9±0.1	1.9	1.4	2.2±0.1			
0.4465	1.9	1.5	2.7±0.1						

Adsorbat: Butadien Katalysatormasse: 812.1 mg

	T=293K			T=305K			T=311K			T=322K		
0.7992	1.6	1.2	22.0±0.7	1.6	1.2	11.0±0.3	1.6	1.2	5.7±0.2	1.6	1.2	3.4±0.1
0.6273	1.7	1.3	14.4±0.2	1.7	1.3	8.1±0.	1.8	1.3	3.6±0.2	1.8	1.4	2.6±0.
0.5186	1.8	1.4	11.7±0.3	1.8	1.4	5.9±0.2	1.9	1.3	3.4±0.2	1.9	1.5	1.9±0.1
0.4465	1.9	1.5	9.1±0.1	2.0	1.4	4.3±0.2	2.0	1.5	2.8±0.2	2.0	1.5	1.6±0.1
0.3894	2.0	1.5	7.6±0.1	2.1	1.5	3.9±0.2						

* P_{SA} und P_{SE} werden in der Druckeinheit bar angegeben
P_{SA} = Drucksäulenanfang
P_{SE} = Drucksäulenende

Tabelle A9: Adsorption am technischen Katalysator (Fortsetzung)

Adsorbat: Butadien Katalysatormasse: 812.1 mg

L/u(s)	T=295K			T=304K			T=313K			T=323K		
	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$
0.7992							1.6	1.2	5.4±0.1	1.6	1.2	2.9±0.1
0.6273				1.7	1.3	6.7±0.1	1.7	1.3	3.9±0.1	1.7	1.4	2.3±0.1
0.5186	1.8	1.4	8.8±0.3	1.8	1.4	5.2±0.2	1.8	1.4	3.4±0.1	1.8	1.4	1.7±0.0
0.4465	1.9	1.4	7.3±0.2	1.9	1.4	4.4±0.1						
0.3894	2.0	1.4	6.7±0.1									

Adsorbat: MSA Katalysatormasse: 817.4 mg

	T=488K			T=522K			T=554K			T=597K		
0.7992	1.4	1.1	98.2±2.0	1.4	1.1	82.5±3.2	1.4	1.1	69.6±0.8	1.4	1.1	64.5±1.1
0.6273	1.4	1.2	74.0±3.1	1.5	1.2	53.9±1.8	1.5	1.2	54.9±0.7	1.5	1.2	51.8±1.2
0.5186	1.5	1.2	61.4±2.0	1.5	1.2	46.4±0.5	1.6	1.2	45.9±0.6	1.6	1.2	41.5±2.1
0.4465	1.6	1.2	51.2±2.0	1.6	1.2	37.3±1.0	1.6	1.2	39.7±0.7	1.6	1.2	35.4±1.4

Adsorbat: MSA Katalysatormasse: 817.4 mg

	T=421K			T=442K			T=461K			T=484K			T=491K		
0.7992										1.4	1.1	80.4±1.4	1.4	1.1	63.9±1.0
0.6273	1.4	1.1	96.8±5.0	1.4	1.1	72.3±0.5	1.4	1.1	60.2±1.9	1.4	1.1	52.0±1.0	1.5	1.2	52.0±2.0
0.5185	1.4	1.1	79.3±2.8	1.4	1.1	61.5±1.0	1.5	1.2	53.0±1.5	1.5	1.2	46.6±2.4	1.5	1.2	44.9±2.8
0.4465	1.5	1.2	67.0±3.8	1.5	1.2	58.0±2.0	1.5	1.2	44.0±1.7	1.5	1.2	47.2±0.8			
0.3894	1.5	1.2	61.0±2.0	1.5	1.2	46.1±1.7									

	T=503K			T=511K			T=513K			T=522K			T=533K		
0.7992				1.4	1.1	75.1±2.8	1.4	1.1	55.8±1.0	1.4	1.1	60.5±1.8	1.4	1.1	52.4±2.0
0.6273	1.5	1.2	50.1±1.9	1.4	1.2	58.7±3.1	1.4	1.1	48.4±1.3	1.5	1.1	47.4±0.8	1.4	1.1	41.7±2.2
0.5186	1.5	1.2	41.1±1.5	1.5	1.2	47.5±0.5	1.5	1.2	40.1±2.0	1.6	1.2	41.4±2.0	1.5	1.2	37.8±1.9
0.4465	1.6	1.2	36.4±1.3	1.6	1.2	31.3±0.8	1.6	1.2	36.6±1.0						
0.3894	1.6	1.2	33.4±1.0												

Tabelle A10: Adsorption am hergestellten Katalysator

Adsorbat: Buten-(1) Katalysatormasse: 382.5 mg

L/u(s)	T=315K			T=333K			T=353K		
	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$
0.7992	1.7	1.3	53.3±2.3	1.6	1.3	50.8±2.0			
0.5186	1.8	1.4	43.2±1.1	1.8	1.4	29.8±0.7	1.9	1.3	40.1±0.2
0.4465	2.0	1.4	35.2±2.0	2.0	1.4	25.2±1.0	2.0	1.4	41.6±3.0
0.3894	2.1	1.5	29.8±1.7	2.1	1.4	29.0±1.0	2.1	1.5	39.6±0.2
0.3475	2.2	1.5	26.4±2.1	2.2	1.5	19.1±1.5	2.2	1.5	33.5±1.0
0.3131	2.2	1.5	21.7±1.1				2.3	1.5	30.6±0.9

	T=395K			T=413K			T=435K		
0.6273							2.0	1.4	12.8±0.4
0.5186				1.9	1.4	21.8±0.2	2.1	1.4	10.5±0.2
0.4465	2.0	1.5	32.5±1.5	2.0	1.5	22.3±1.3	2.2	1.5	9.1±0.8
0.3894	2.1	1.5	27.2±1.1	2.2	1.5	18.0±0.5			
0.3475	2.2	1.6	27.1±0.5	2.2	1.6	14.9±0.0			
0.3131	2.4	1.7	21.4±0.6						

Adsorbat: trans-Buten-(2) Katalysatormasse: 410.0 mg

	T=293K			T=311K			T=332K			T=353K		
1.1088							1.6	1.3	16.1±0.5	1.6	1.3	9.5±0.7
0.7992	1.7	1.3	64.0±0.4	1.7	1.3	26.5±0.4	1.8	1.3	11.6±0.1	1.8	1.3	6.7±0.1
0.6273	1.8	1.3	55.1±0.7	1.9	1.4	21.2±0.4	1.9	1.4	9.0±0.3	1.9	1.4	5.4±0.1
0.5185	2.0	1.4	44.8±0.2	2.0	1.4	17.0±0.3	2.0	1.5	7.4±0.1	2.0	1.5	4.9±0.1
0.4465	2.1	1.4	38.3±0.6	2.1	1.5	14.9±0.1						
0.3894	2.2	1.5	31.4±0.3									

Adsorbat: cis-Buten-(2) Katalysatormasse: 410.0 mg

	T=293K			T=313K			T=331K			T=351K		
1.1088				1.6	1.3	34.0±0.6	1.6	1.3	16.5±0.4	1.6	1.3	9.7±0.5
0.7992	1.8	1.3	60.8±0.9				1.8	1.3	11.6±0.2	1.8	1.4	7.0±0.2
0.6273				1.8	1.4	19.7±0.2	1.9	1.4	9.3±0.2	1.9	1.4	5.6±0.2
0.5186	2.0	1.4	39.1±0.3	2.0	1.4	15.9±0.3	2.0	1.4	8.1±0.4	2.0	1.4	4.8±0.1
0.4465	2.1	1.5	32.5±0.5	2.1	1.5	13.7±0.1						
0.3894	2.2	1.5	28.8±0.4									

Tabelle A10: Adsorption am hergestellten Katalysator (Fortsetzung)

Adsorbat: Butadien — Katalysatormasse: 382.5 mg

L/u(s)	T=303K			T=323K			T=343K			T=363K		
	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$
0.7992	1.6	1.3	95.8±1.0	1.6	1.3	51.3±1.3	1.6	1.3	18.7±0.6	1.6	1.3	10.8±0.3
0.6273	1.7	1.3	73.7±2.0	1.7	1.3	35.8±1.3	1.8	1.3	14.1±0.5	1.8	1.3	8.4±0.2
0.5185	1.8	1.4	51.4±0.5	1.9	1.4	25.3±0.2	1.9	1.4	11.7±0.2	1.9	1.4	6.8±0.3
0.4465	1.9	1.4	47.9±0.8	2.0	1.4	22.2±0.4	2.0	1.4	9.4±0.3	2.0	1.4	5.6±0.2
0.3894	2.0	1.5	40.5±0.4	2.1	1.5	19.8±0.7	2.1	1.5	8.2±0.2	2.1	1.5	5.3±0.2
0.3475	2.1	1.5	35.9±1.1	2.2	1.5	16.5±0.3	2.2	1.5	7.5±0.2			
0.3131	2.2	1.7	31.2±0.4									

Adsorbat: Furan — Katalysatormasse: 382.5 mg

	T=337K			T=351K			T=366K			T=381K		
0.7992							1.7	1.3	26.7±0.6	1.7	1.3	13.9±0.1
0.6273				1.8	1.3	28.7±0.6	1.8	1.3	18.9±0.5	1.8	1.3	10.3±0.1
0.5185	1.9	1.4	51.4±0.5	1.9	1.4	23.0±0.3	1.9	1.4	14.4±0.1	1.9	1.4	8.4±0.1
0.4465	2.0	1.4	42.0±0.2				2.0	1.4	12.1±0.2	2.1	1.4	7.1±0.2
0.3894	2.1	1.5	36.9±0.5	2.1	1.5	16.7±0.2	2.1	1.5	10.4±0.0	2.2	1.5	6.2±0.1
0.3475	2.2	1.5	31.8±0.4				2.2	1.5	9.0±0.1	2.3	1.5	5.5±0.1
0.3131	2.3	1.6	29.1±0.8	2.3	1.6	13.0±0.1						

Adsorbat: MSA — Katalysatormasse: 410.0 mg

	T=529K			T=547K			T=569K			T=597K		
0.6273	1.7	1.3	192.8±4.1							1.7	1.3	65.8±0.7
0.5185	1.8	1.4	164.9±3.9	1.8	1.4	134.7±9.9	1.8	1.4	84.5±1.7	1.8	1.4	56.8±0.8
0.4465				1.9	1.4	116.3±9.0	1.9	1.4	75.0±2.7	2.0	1.4	45.6±1.6
0.3894	2.0	1.4	127.5±9.4	2.0	1.4	99.2±5.5	2.0	1.5	63.1±4.1	2.1	1.5	39.1±2.8
0.3475							2.1	1.5	54.0±2.4			

Tabelle A11: Adsorption am Aluminiumoxid

Adsorbat: Buten-(1) Katalysatormasse: 290.8 mg

L/u(s)	T=333K			T=351K			T=371K			T=393K			T=413K		
	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$
1.6270													1.4	1.2	34.1±1.7
0.9819													1.8	1.3	24.9±0.9
0.7306										2.0	1.4	26.1±0.4	2.0	1.4	14.0±0.8
0.5903	2.1	1.4	188.0±3.5				2.1	1.5	44.2±1.2	2.1	1.5	21.1±0.7	2.2	1.5	10.4±0.1
0.4937	2.2	1.5	160.1±2.0	2.3	1.5	78.7±2.3	2.3	1.5	36.9±0.8	2.3	1.5	17.9±0.6			
0.4283	2.4	1.6	144.9±1.3	2.4	1.6	69.3±2.2	2.4	1.6	31.3±1.5	2.4	1.6	16.7±0.2			
0.3806				2.5	1.6	60.5±4.0	2.5	1.6	24.4±2.1						

Adsorbat: trans-Buten-(2) Katalysatormasse: 290.8 mg

	T=321K			T=331K			T=349K			T=369K		
1.6309										1.6	1.2	14.7±0.2
0.9819										1.8	1.3	9.4±0.2
0.7306	1.9	1.3	32.7±1.1				1.9	1.4	14.7±0.5	1.9	1.4	8.3±0.2
0.5903	2.1	1.4	27.4±0.4				2.1	1.5	11.7±0.6	2.1	1.5	6.5±0.1
0.4937	2.2	1.5	22.4±0.3	2.2	1.5	16.9±0.6	2.2	1.5	8.6±0.1			
0.4283	2.3	1.5	21.1±0.3	2.4	1.6	14.7±0.7	2.4	1.6	7.7±0.3			
0.3806				2.5	1.6	13.1±0.2						

Adsorbat: cis-Buten-(2) Katalysatormasse: 290.8 mg

	T=353K			T=373K			T=393K			T=413K		
0.7306										2.0	1.5	70.5±6.0
0.5903	2.1	1.5	212.0±18	2.1	1.5	84.3±9.2	2.1	1.5	73.4±4.0	2.2	1.5	51.4±8.0
0.4937	2.2	1.5	158.0±12	2.3	1.6	83.0±5.0	2.3	1.5	57.4±6.0	2.3	1.6	45.4±3.0
0.4283	2.3	1.6	128.5±10	2.4	1.6	67.0±3.2	2.5	1.6	53.4±4.1	2.5	1.7	38.0±0.5
0.3803	2.5	1.6	116.3±3.2	2.6	1.7	62.3±2.1	2.6	1.7	37.8±5.1			

Adsorbat: Butadien Katalysatormasse: 290.8 mg

	T=343K			T=363K			T=373K			T=383K			T=393K		
0.9819										1.8	1.3	21.0±1.5	1.8	1.3	15.5±0.6
0.7306							2.0	1.4	19.4±0.7	2.0	1.4	14.5±0.4	2.0	1.4	12.8±0.3
0.5903	2.1	1.5	438.0±21	2.1	1.5	68.5±5.7	2.1	1.5	15.0±0.5	2.2	1.5	13.2±0.2	2.2	1.5	11.2±0.3
0.4937	2.2	1.5	304.4±13	2.3	1.5	48.6±0.7	2.3	1.5	13.5±0.4	2.3	1.6	11.8±0.5	2.3	1.6	11.0±0.9
0.4283	2.4	1.6	257.3±5.2	2.4	1.6	38.0±2.0	2.4	1.6	13.5±0.3						
0.3806				2.6	1.7	31.5±1.6									

Tabelle A11: Adsorption am Aluminiumoxid (Fortsetzung)

Adsorbat: Furan Katalysatormasse: 290.8 mg

L/u(s)	T=363K			T=373K			T=393K			T=413K			T=433K		
	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$	P_{SA}	P_{SE}	$\Delta\mu_1$
0.9819							1.8	1.3	65.5±0.7	1.8	1.4	50.1±0.3			
0.7306							1.9	1.4	50.0±0.2	2.0	1.5	38.1±0.2	2.0	1.5	28.4±0.0
0.5903	2.1	1.5	83.7±0.5				2.1	1.5	40.6±0.2	2.1	1.5	30.5±0.3	2.2	1.6	22.8±0.1
0.4937	2.2	1.5	71.0±0.7	2.2	1.5	53.8±0.5	2.3	1.6	35.1±0.2	2.3	1.6	25.3±0.8	2.3	1.7	19.0±0.2
0.4283	2.4	1.6	61.4±0.1	2.4	1.6	47.8±0.4	2.4	1.6	30.9±0.2	2.5	1.7	22.1±0.1	2.5	1.7	16.5±0.1
0.3806	2.5	1.6	54.9±0.8	2.5	1.7	43.1±0.2	2.6	1.7	28.1±0.1						
0.3404	2.6	1.7	50.1±0.5	2.6	1.7	38.8±0.2									

Adsorbat: MSA Katalysatormasse: 290.8 mg

	T=503K			T=523K			T=543K			T=563K		
0.5903							2.6	1.7	50.2±2.5	2.6	1.7	44.7±1.6
0.4937	2.6	1.7	56.9±1.0	2.6	1.8	52.3±2.8	2.7	1.8	44.8±1.9	2.7	1.8	40.5±2.6
0.4283	2.7	1.8	45.7±2.1	2.7	1.9	45.0±1.5	2.7	1.9	39.9±2.6	2.7	1.9	34.5±0.9
0.3806	2.7	1.9	44.3±2.5	2.7	2.0	40.9±2.1	2.8	2.0	32.7±0.5	2.8	2.0	26.8±1.2
0.3404	2.8	2.0	40.1±1.3	2.8	2.0	32.9±1.2						

Tabelle A12: Meßbedingungen für die IR-Spektroskopie

Meßtemperatur	: 298 K
Wellenzahlbereich	: 4000 bis 200 cm^{-1}
Auflösungsvermögen	: 2.8 bis 5.6 cm^{-1}
Verstärkung	: Variabel
Transmission	: 100%

Tabelle A13: Meßbedingungen für die ESR-Spektroskopie

Meßtemperatur: Raumtemperatur
Mikrowellenfrequenz: 9.79 GHz
Mikrowellenleistung: 10 dB
Resonator: Normaltemperatur

Modulator/Empfänger
Frequenz: 100 KHz
Modulationsamplitude: 0.2 Gauss
Verstärkung: $2.5 \cdot 10^5$
Zeitkonstante: 0.1 s

Feldstärke
Sweepmitte: 3500 Gauss
Sweepbreite: 1000 Gauss
Sweepdauer: 200 s

9.6. Darstellungen

Abbildung A1: Einfluß der Adsorbat-Konzentration (Buten-(1)) auf das 1. Moment

Abb.A2: Eichgerade von CO und CO_2

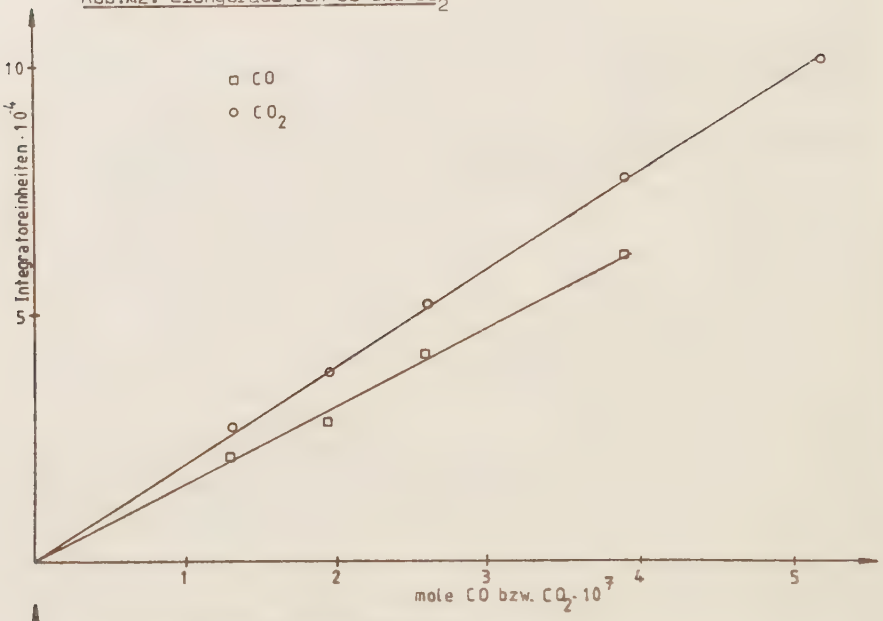
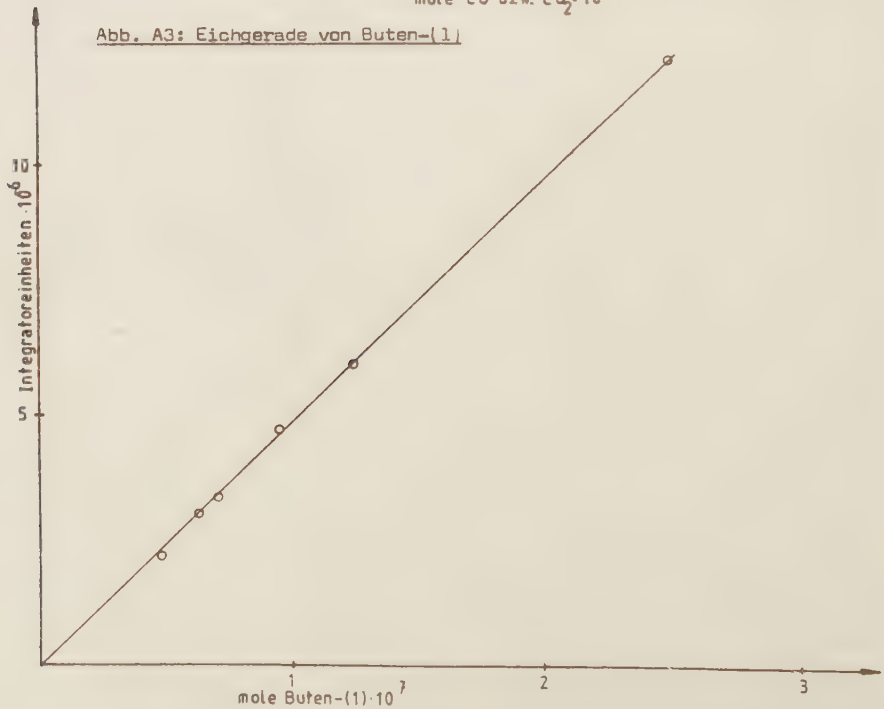


Abb. A3: Eichgerade von Buten-(1)



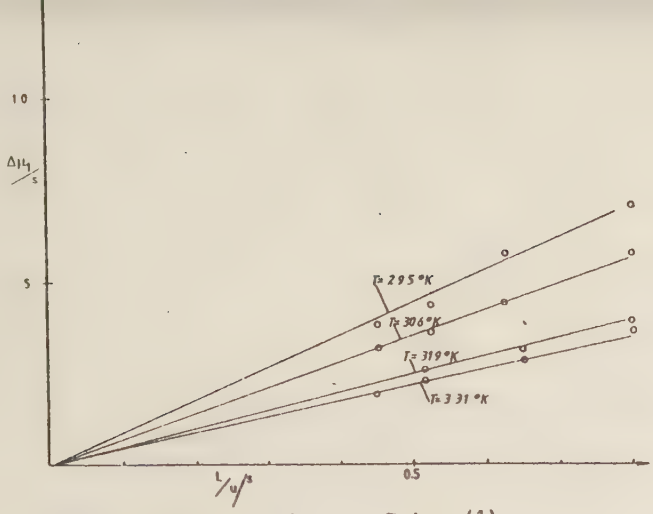
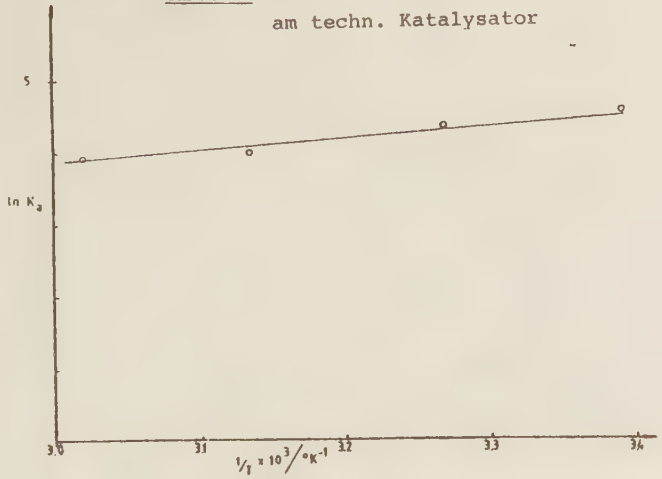


Abb.A4: Ads. von Buten-(1)
am techn. Katalysator



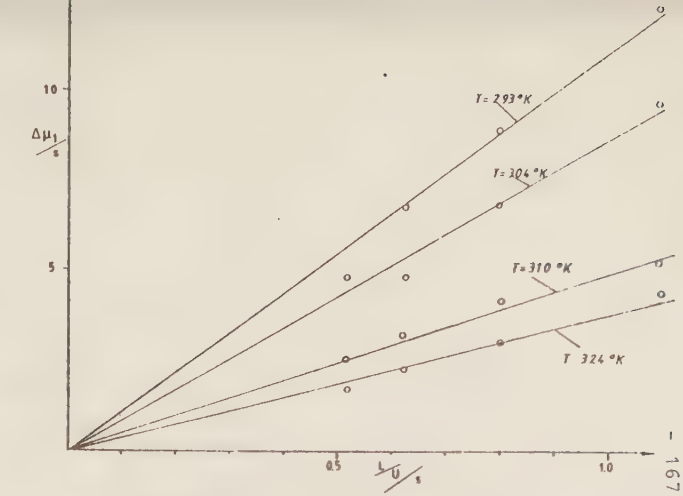
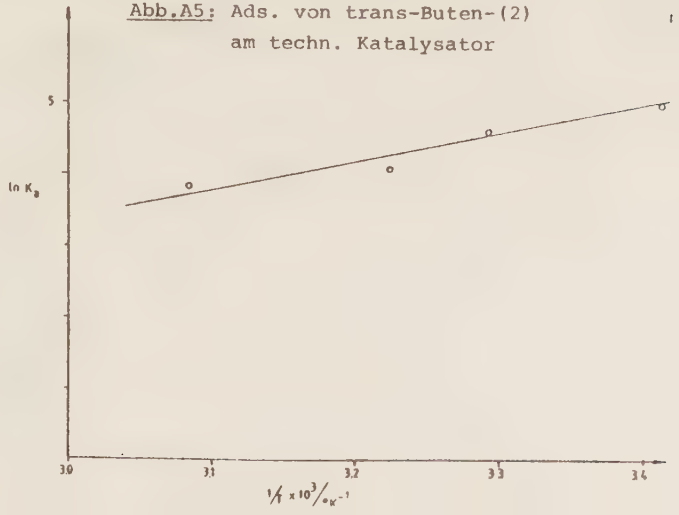


Abb.A5: Ads. von trans-Buten-(2)
am techn. Katalysator



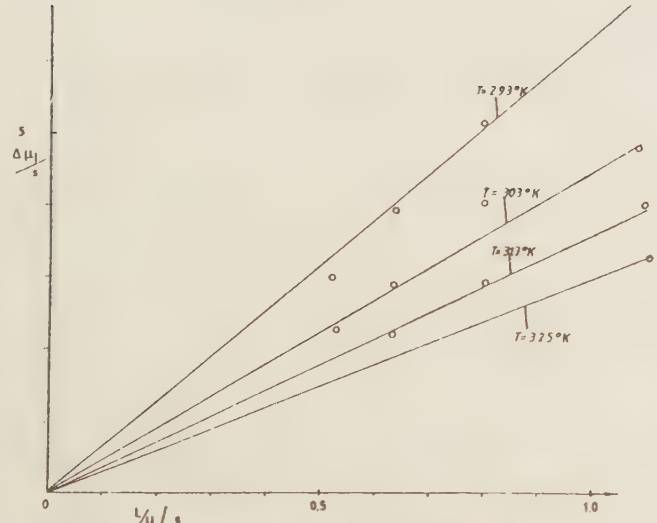


Abb.A6: Ads. von cis-Buten-(2) am techn. Katalysator

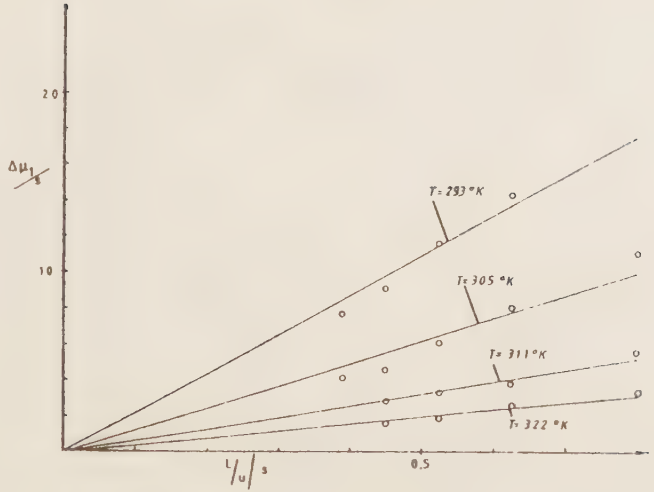
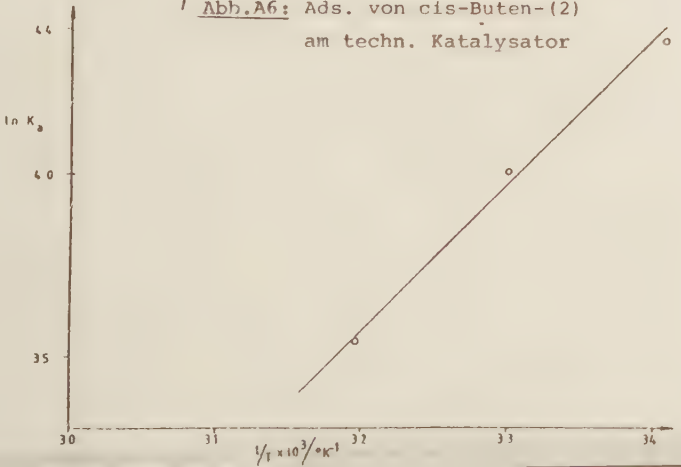
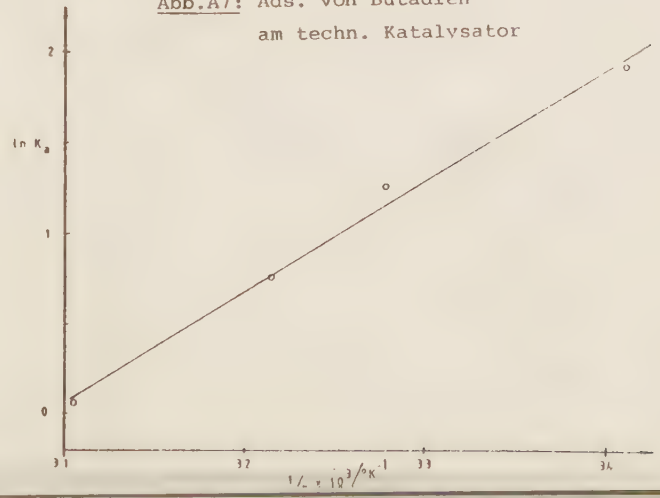


Abb.A7: Ads. von Butadien am techn. Katalysator





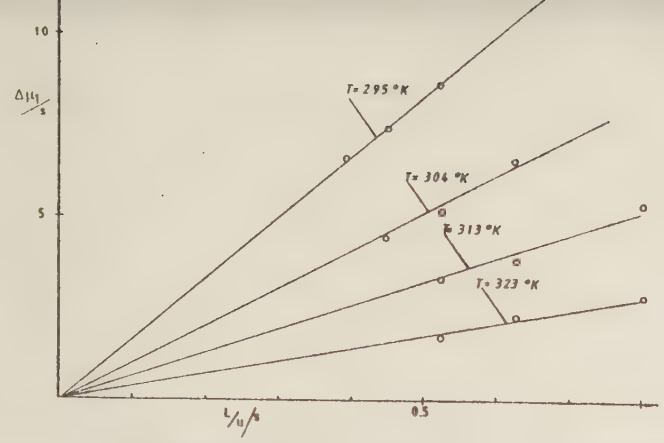
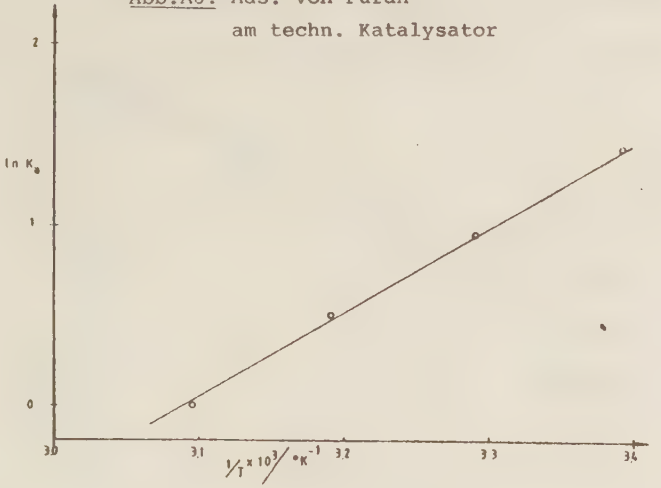


Abb.A8: Ads. von Furan
am techn. Katalysator



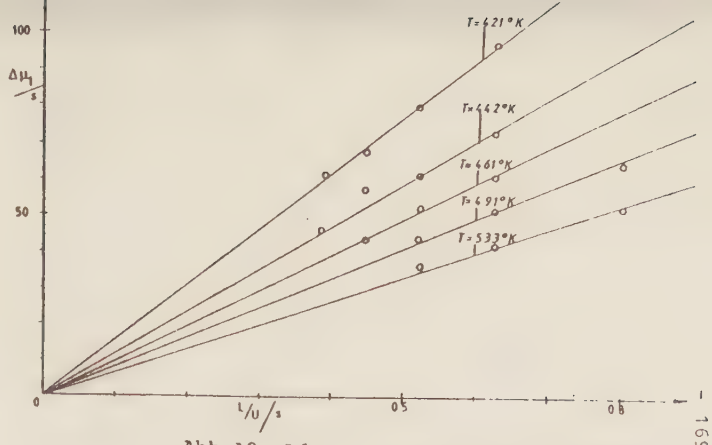
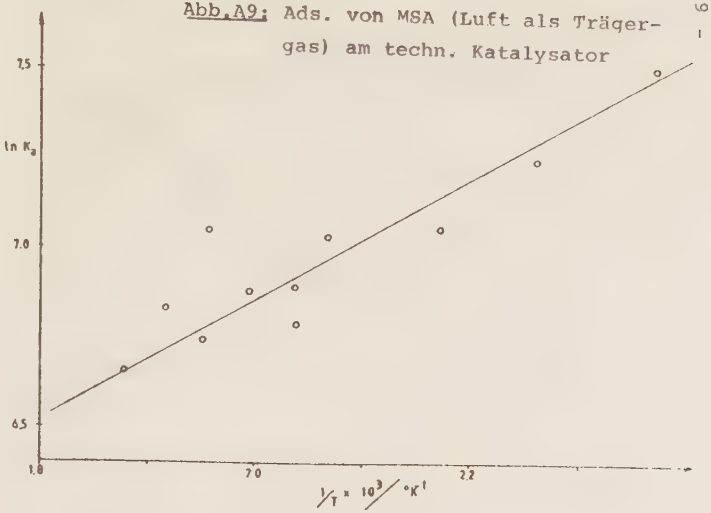


Abb.A9: Ads. von MSA (Luft als Trägergas) am techn. Katalysator



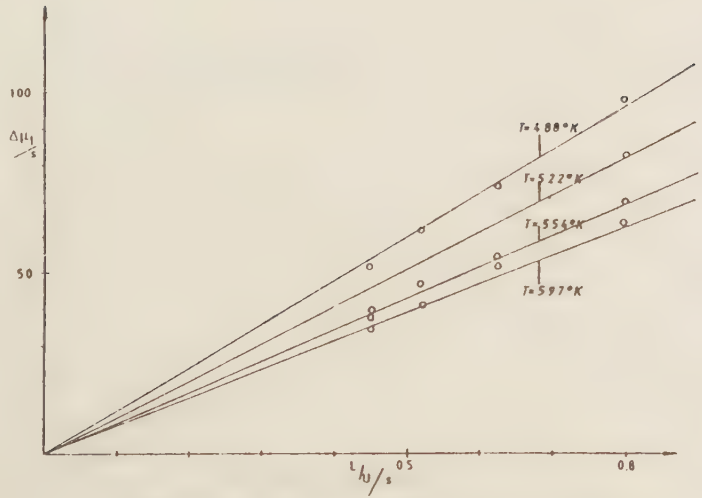


Abb.A10: Ads. von MSA⁻(N_2 als Trägergas) am techn. Katalysator

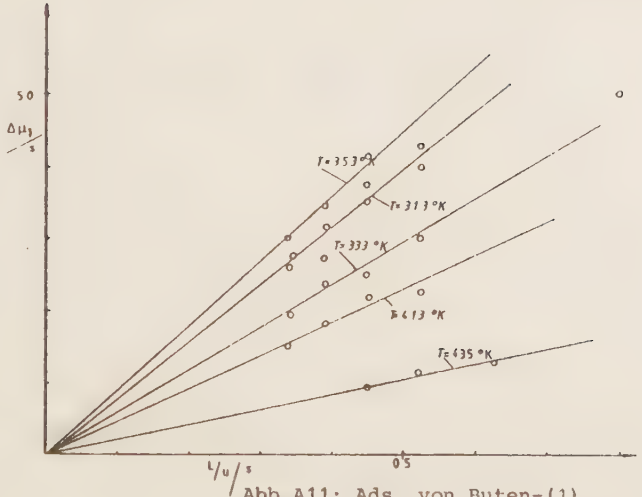
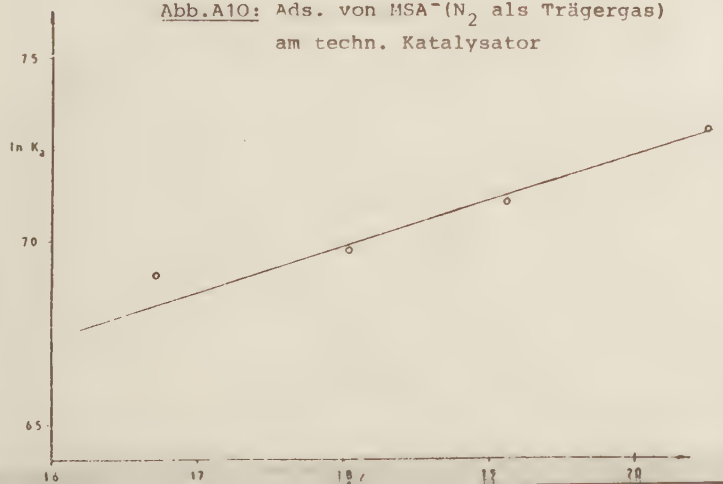
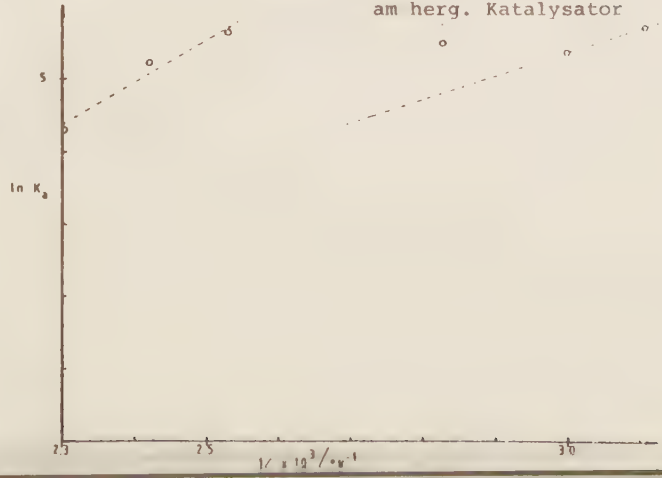


Abb.A11: Ads. von Buten-(1) am herg. Katalysator





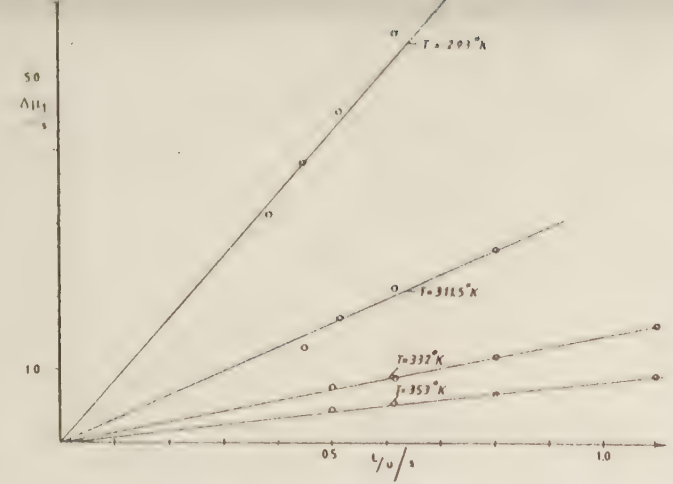


Abb.A12: Ads. von trans-Buten-(2) am herg. Katalysator

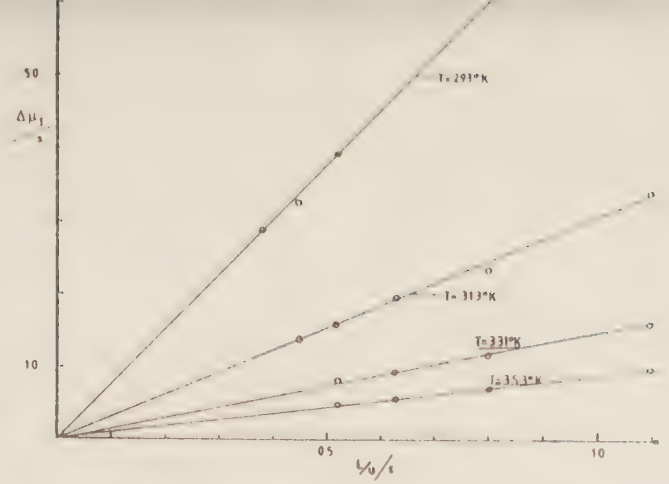
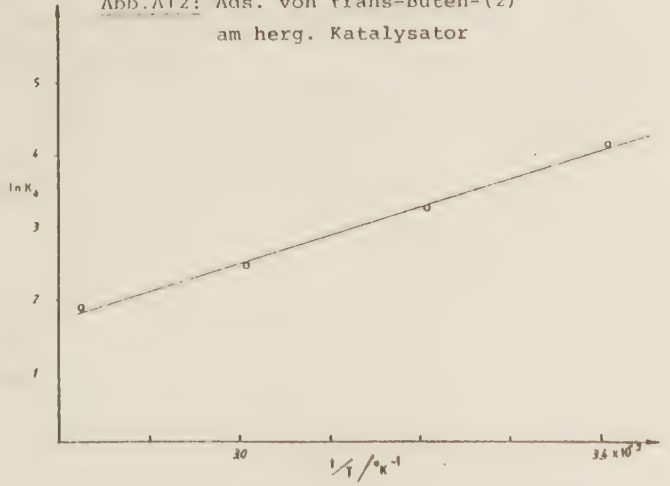
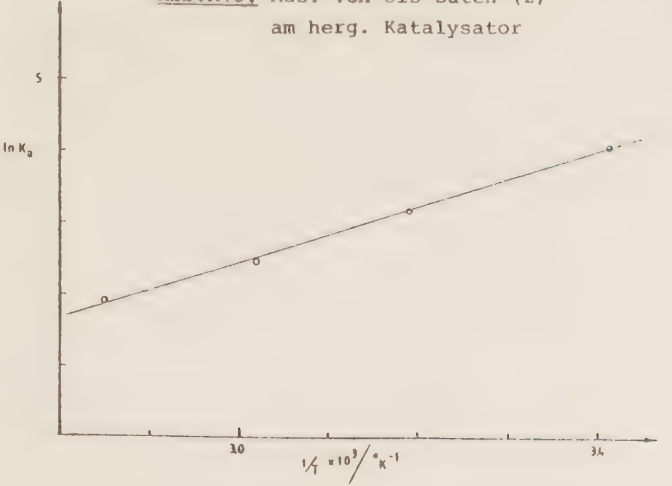


Abb.A13: Ads. von cis-Buten-(2) am herg. Katalysator





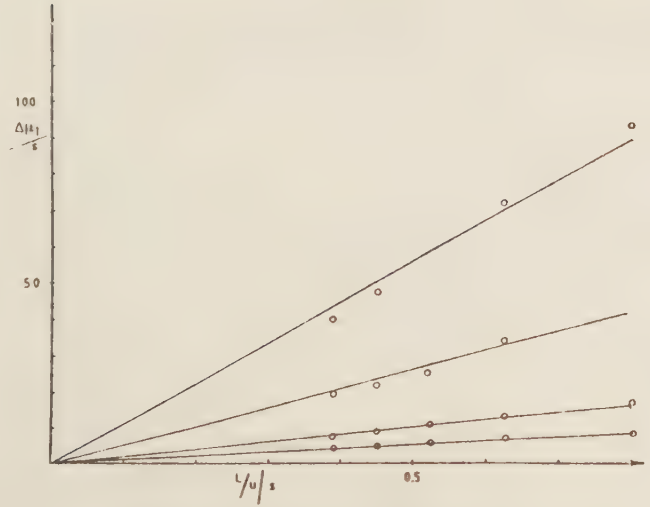
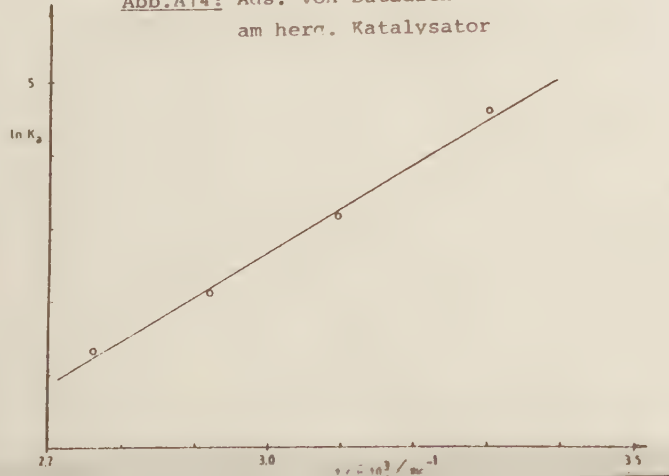


Abb.A14: Ads. von Butadien
am herg. Katalysator



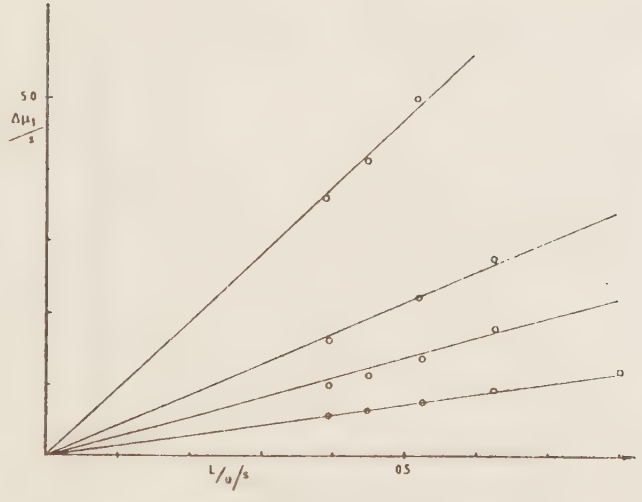
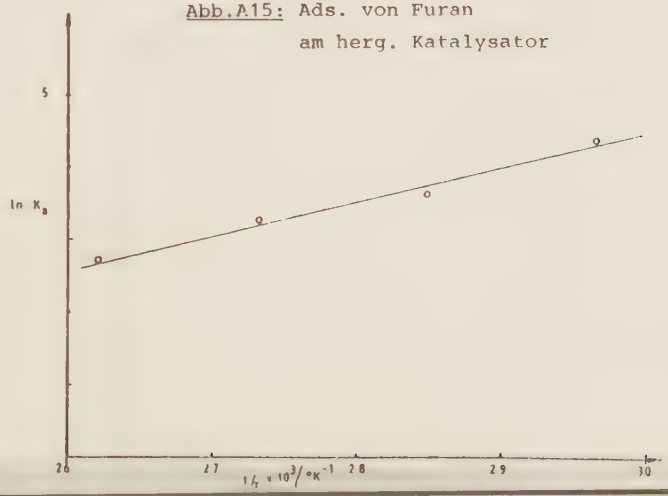


Abb.A15: Ads. von Furan
am herg. Katalysator



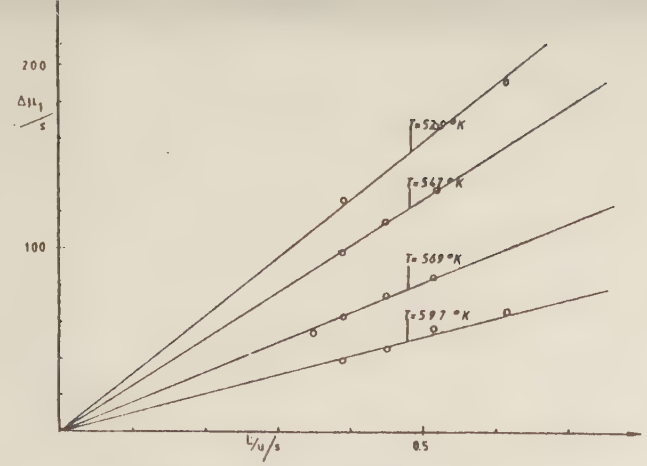
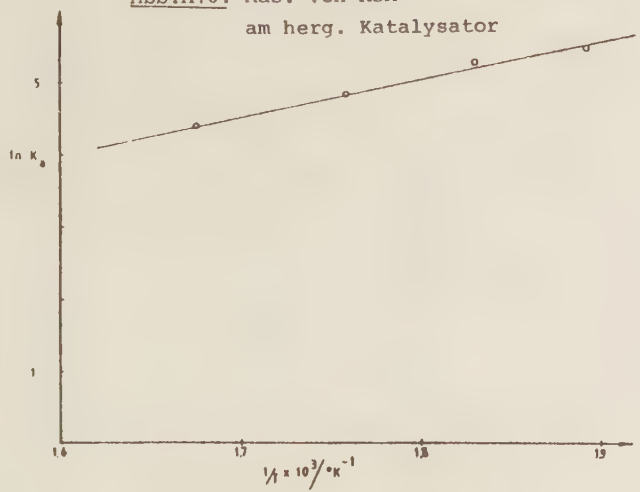


Abb.A16: Ads. von MSA
am herg. Katalysator



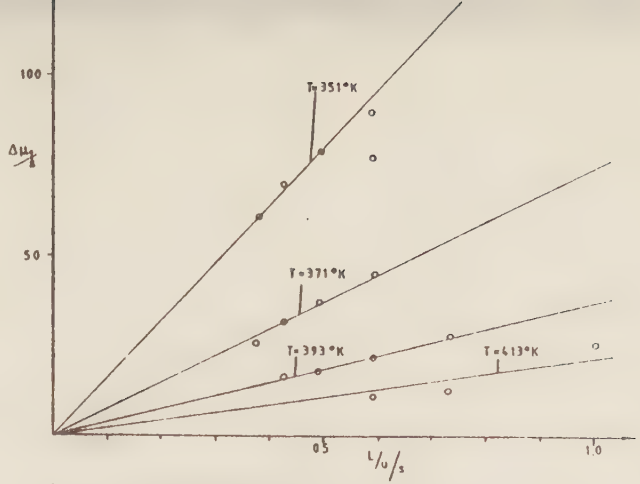
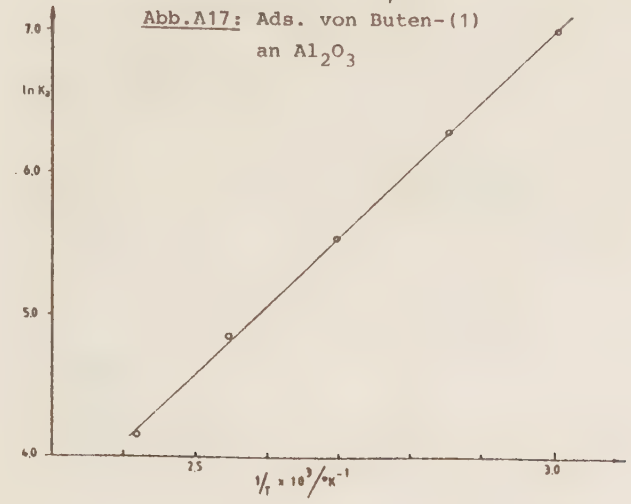


Abb.A17: Ads. von Buten-(1)
an Al_2O_3



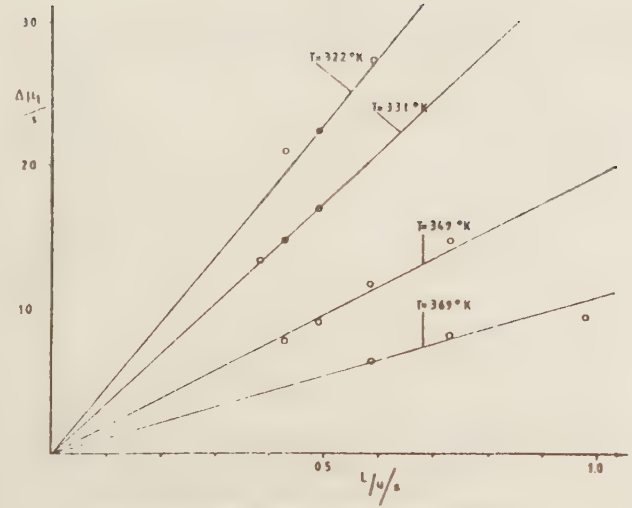
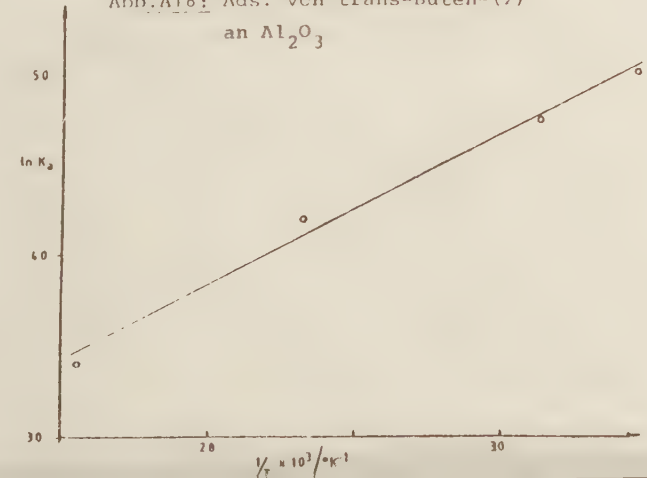


Abb.A18: Ads. von trans-Buten-(2) an Al_2O_3



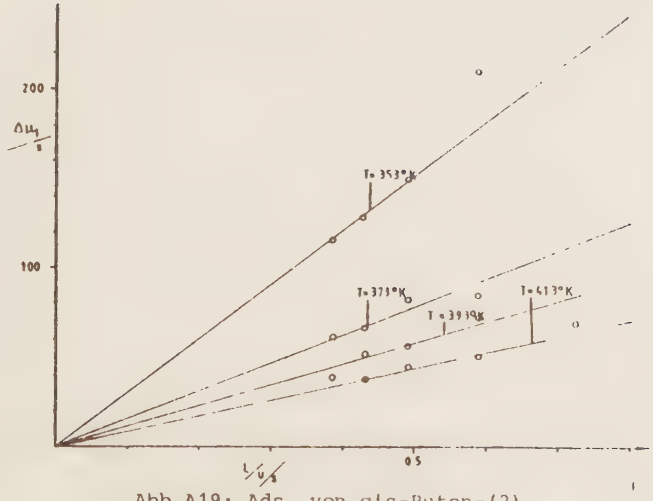
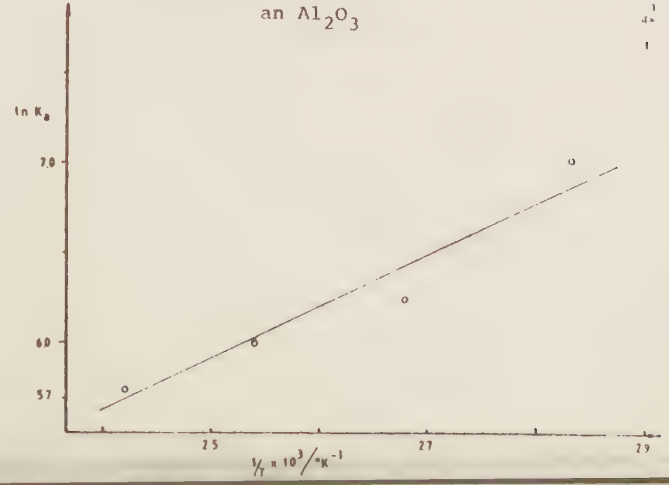


Abb.A19: Ads. von cis-Buten-(2) an Al_2O_3



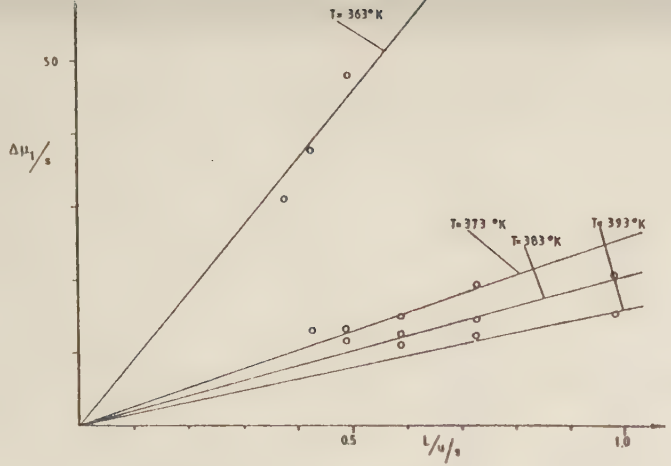


Abb.A20: Ads. von Butadien an Al_2O_3

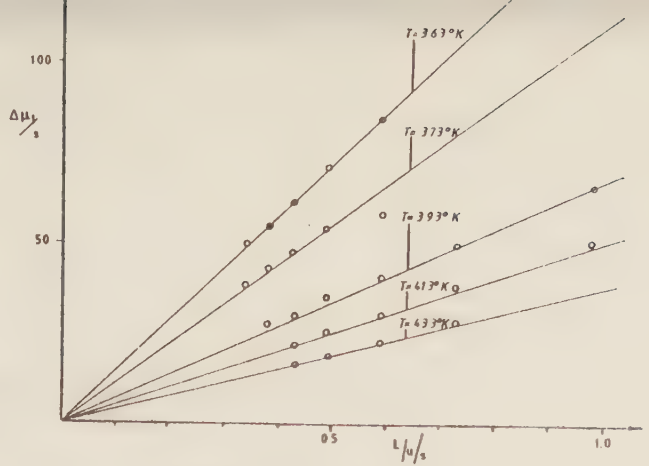
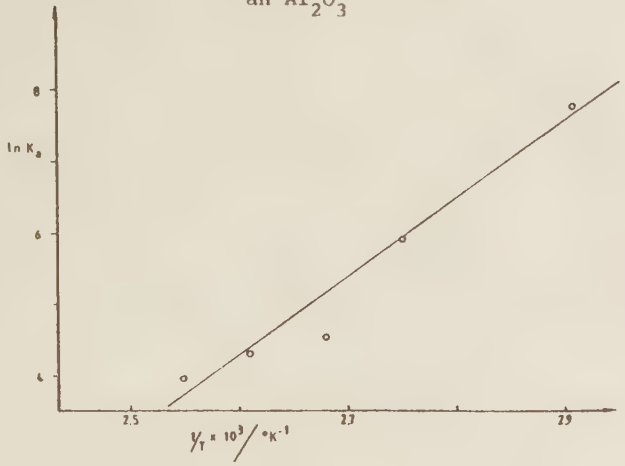
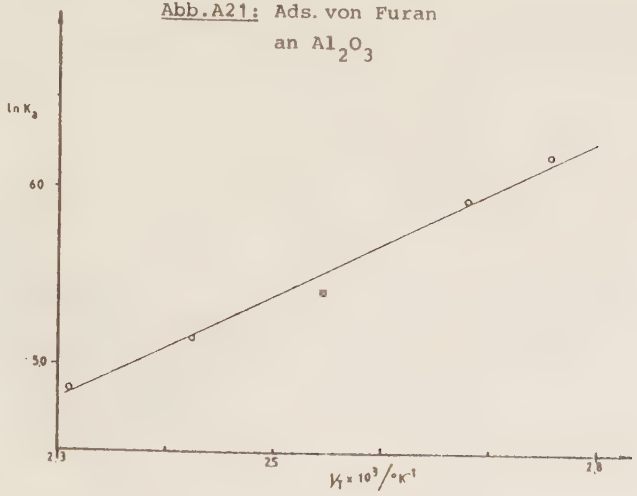
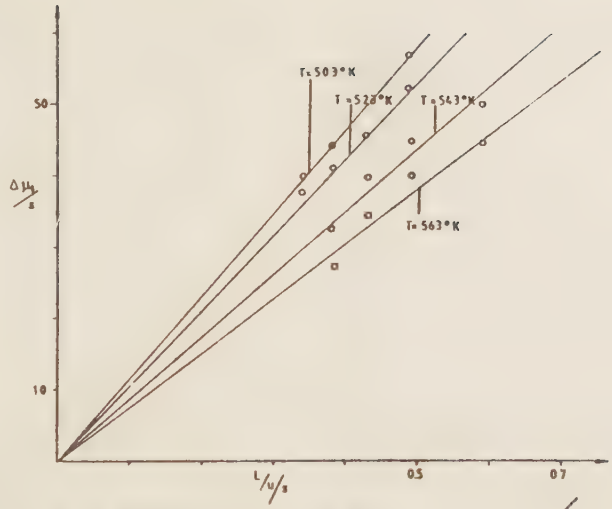


Abb.A21: Ads. von Furan an Al_2O_3







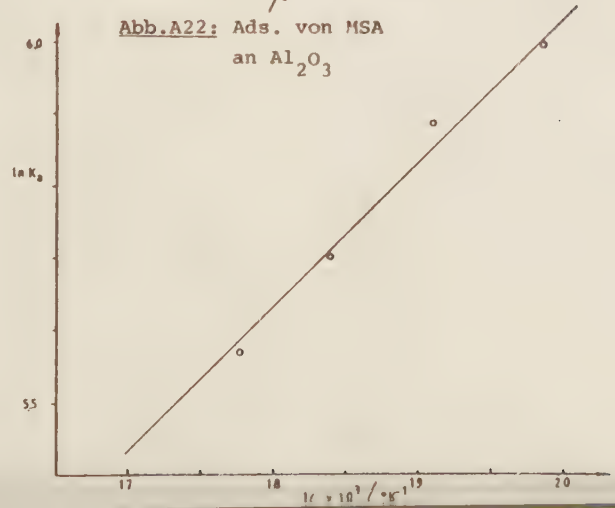


Abb.A22: Ads. von MSA an Al_2O_3

Abbildung A23: IR-Spektrum vom unbehandelten Katalysator

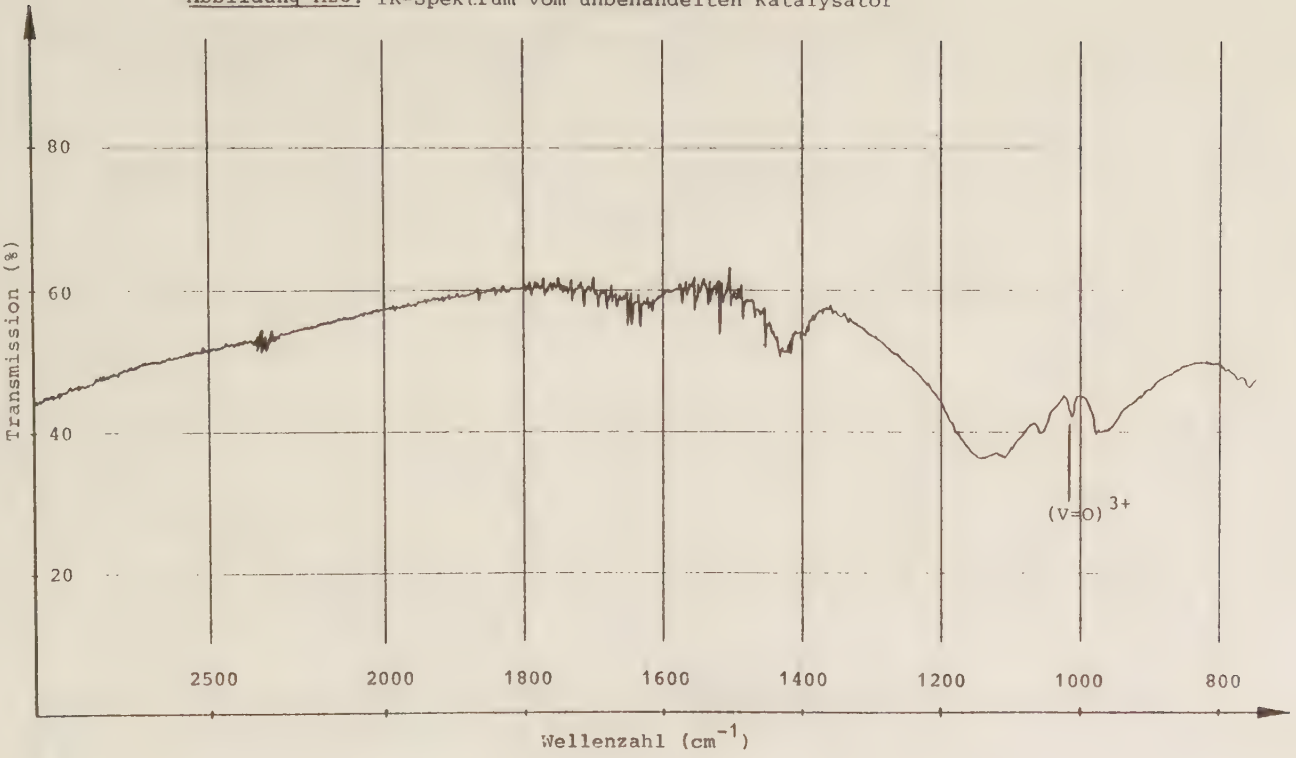


Abbildung A24: IR-Spektrum vom Standardkatalysator

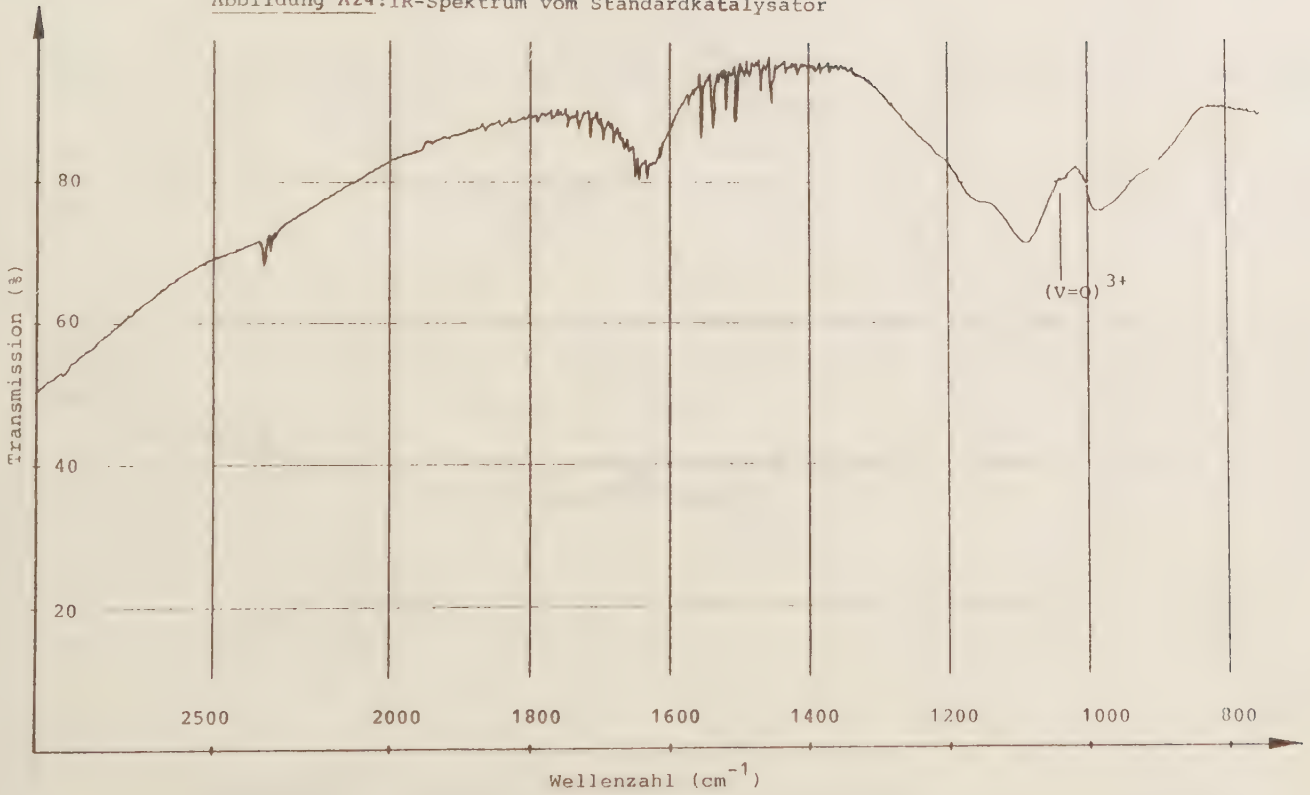


Abbildung A25: IR-Spektrum vom "oxidierten" Katalysator

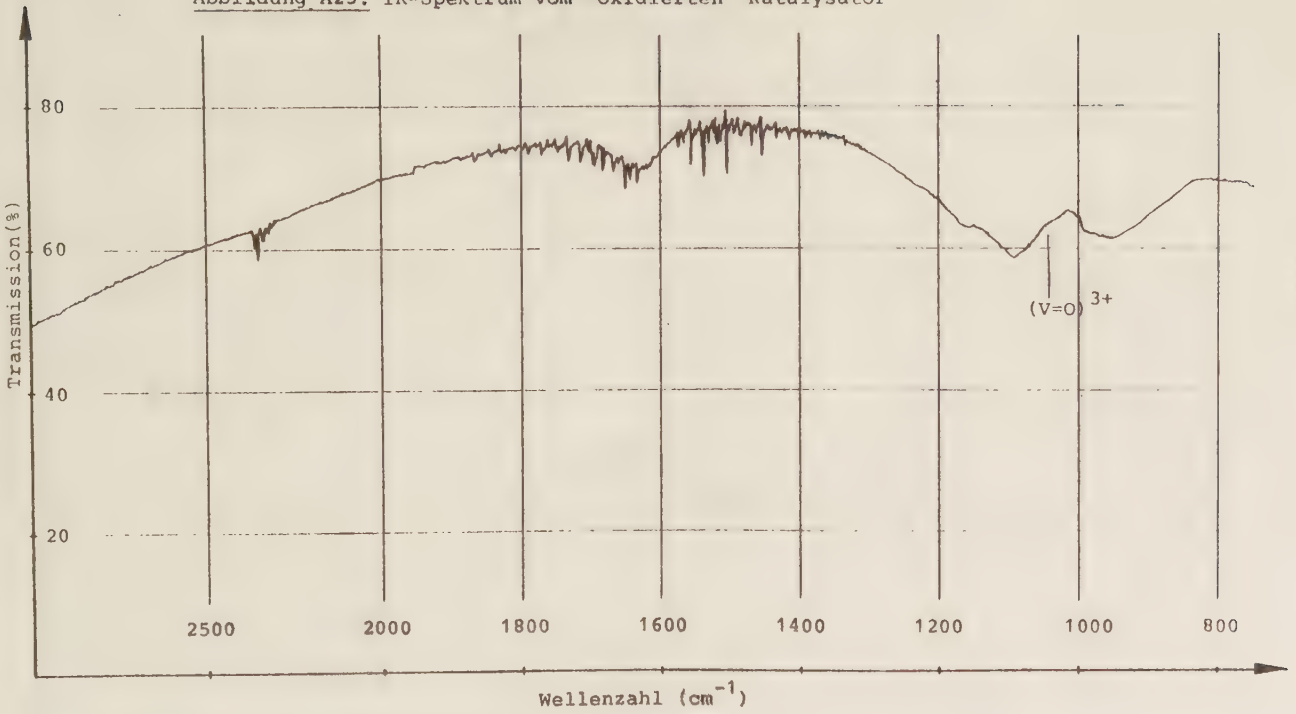
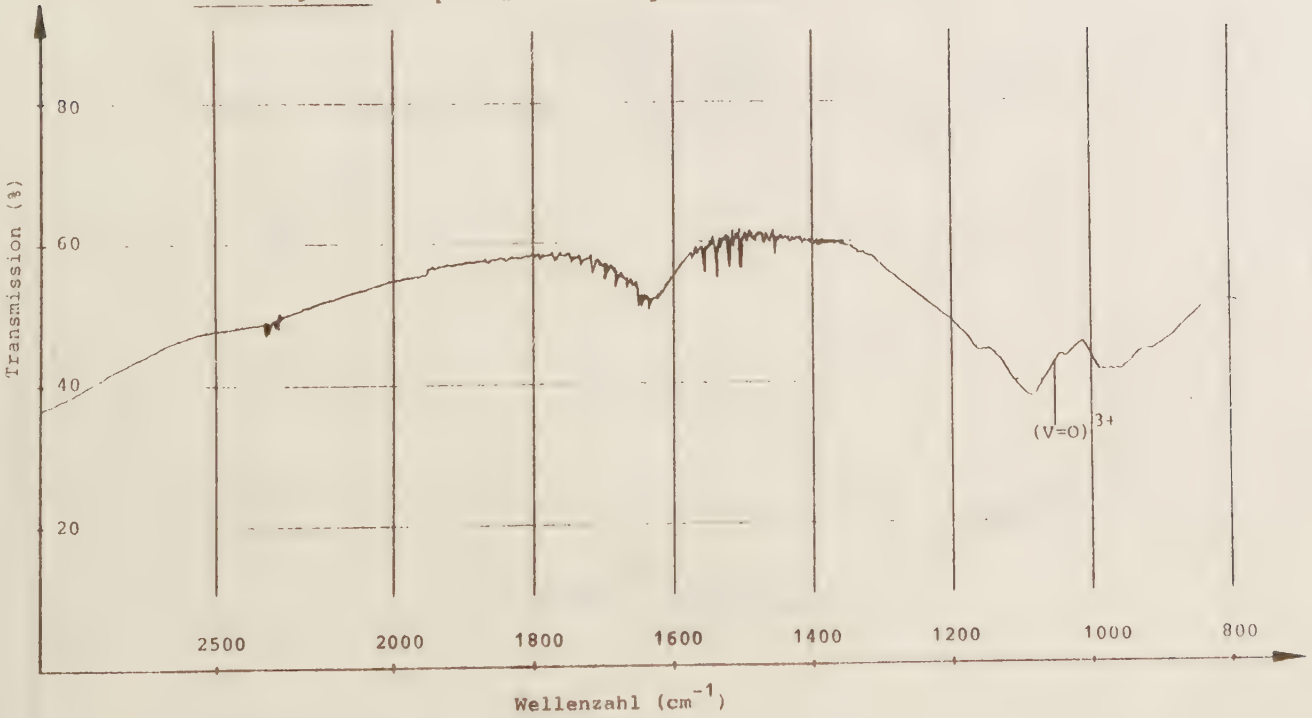


Abbildung A26: IR-Spektrum vom Katalysator nach der Reaktion



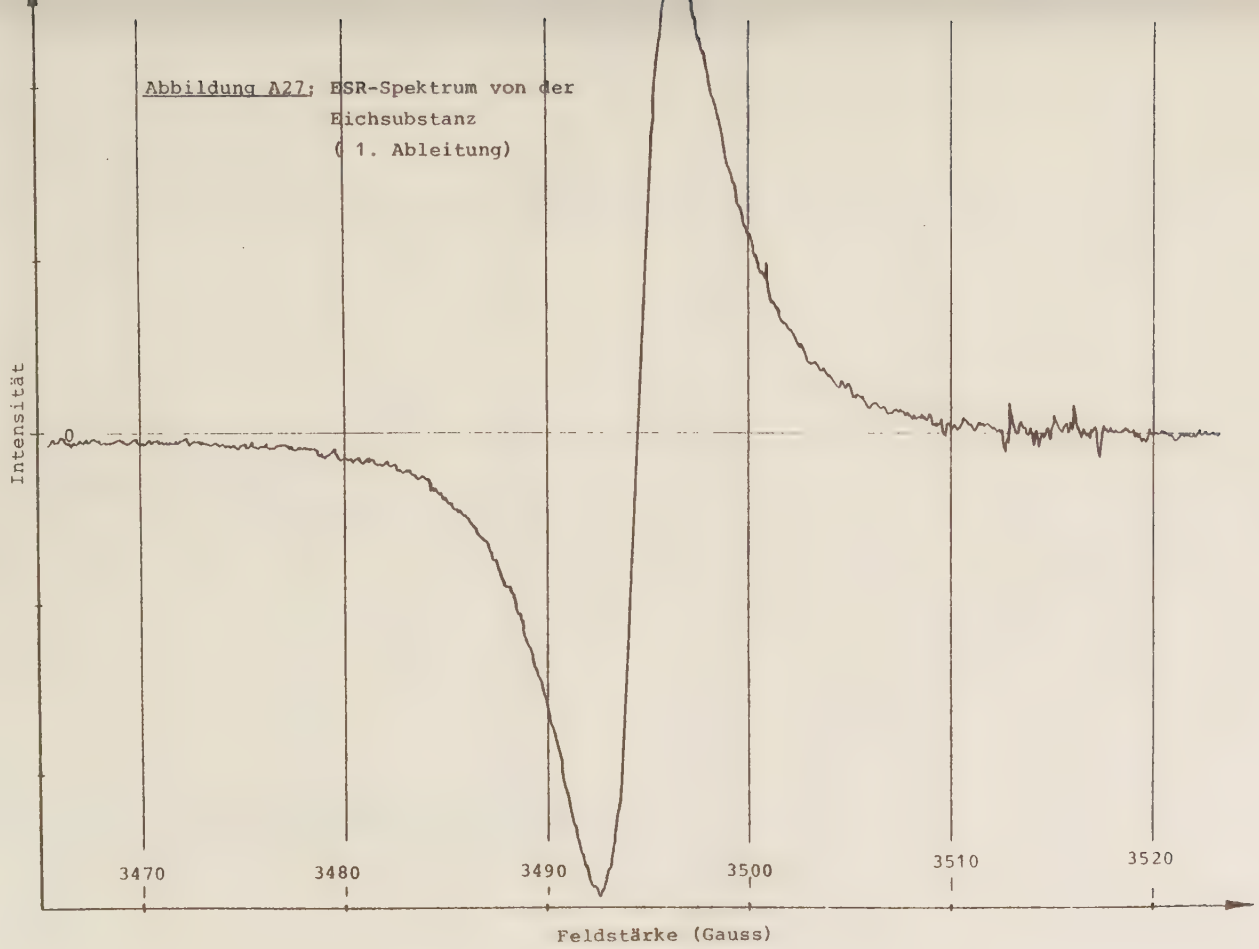


Abbildung A27: ESR-Spektrum von der Eichsubstanz (1. Ableitung)

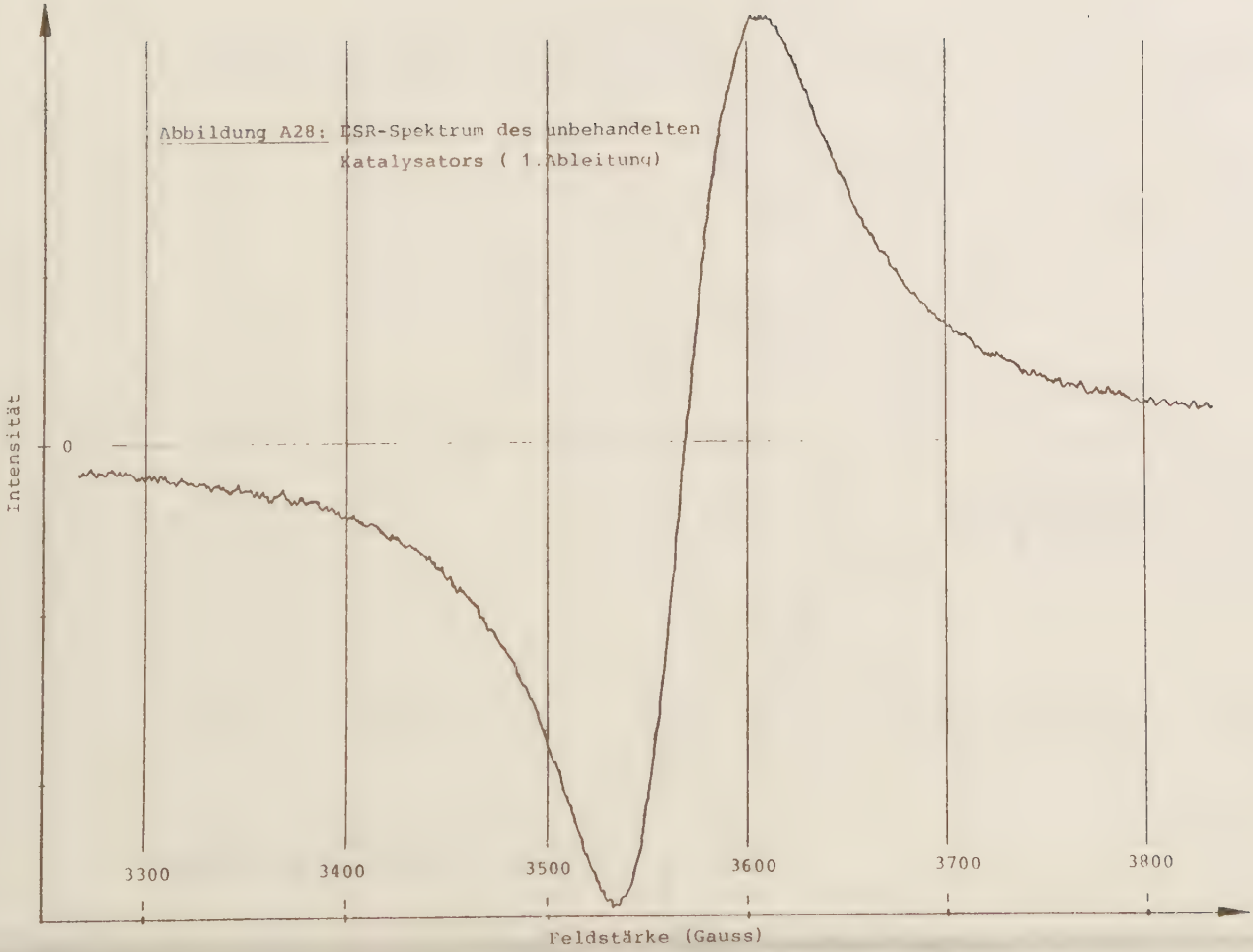


Abbildung A28: ESR-Spektrum des unbehandelten Katalysators (1.Ableitung)

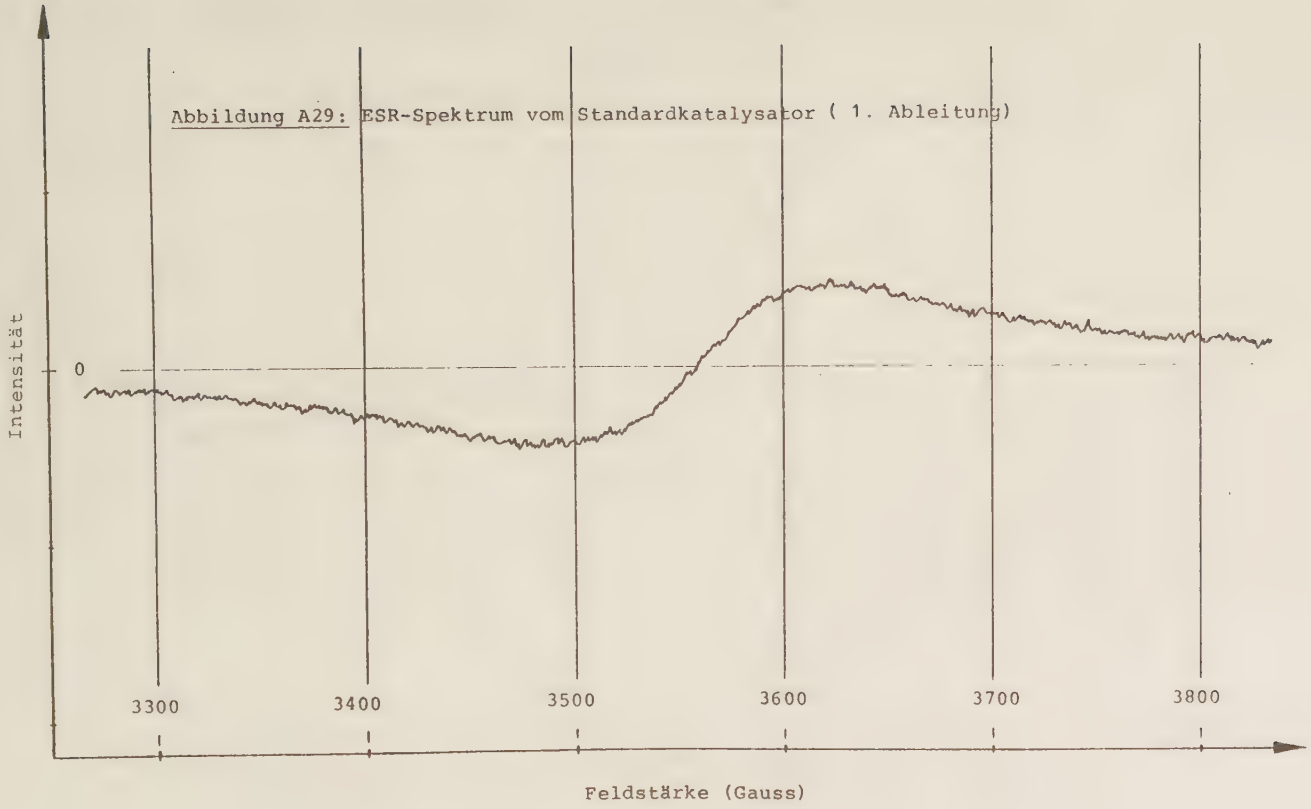


Abbildung A29: ESR-Spektrum vom Standardkatalysator (1. Ableitung)

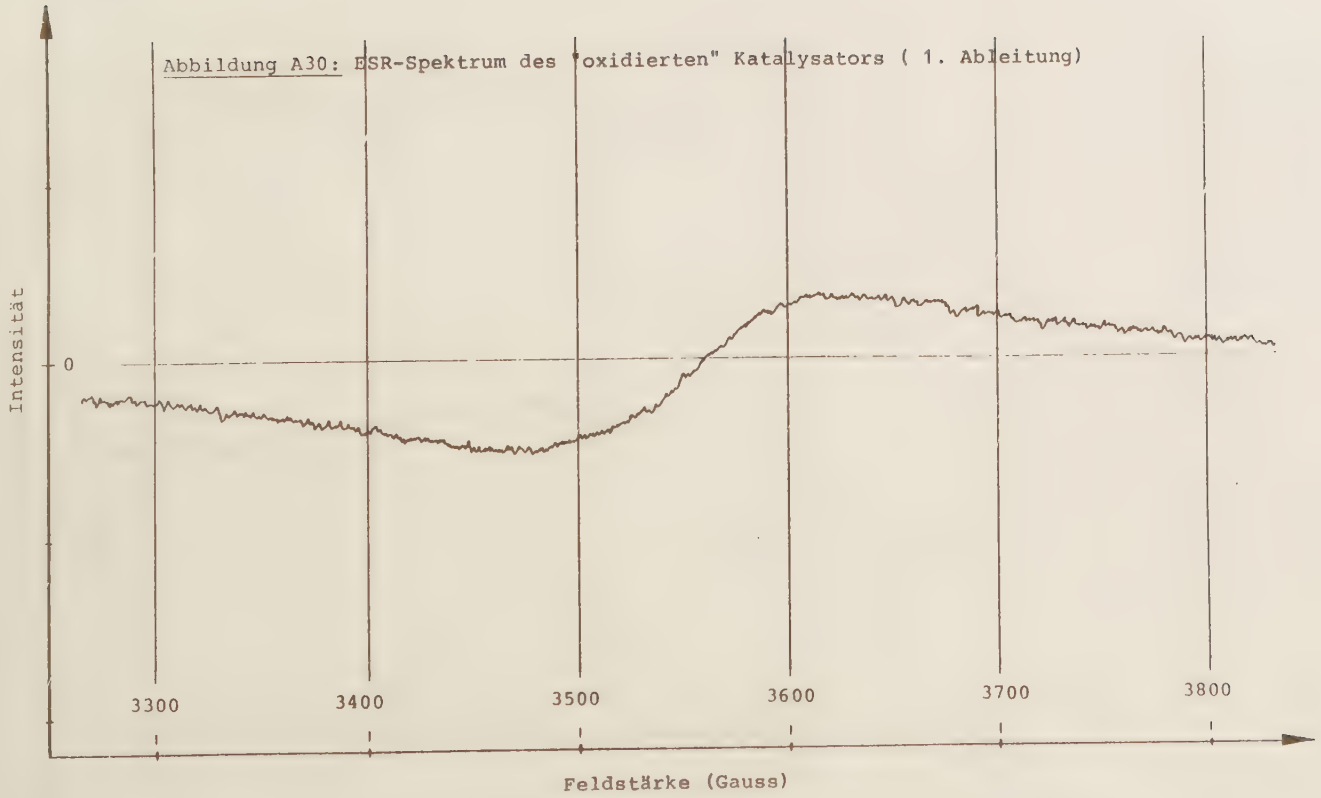
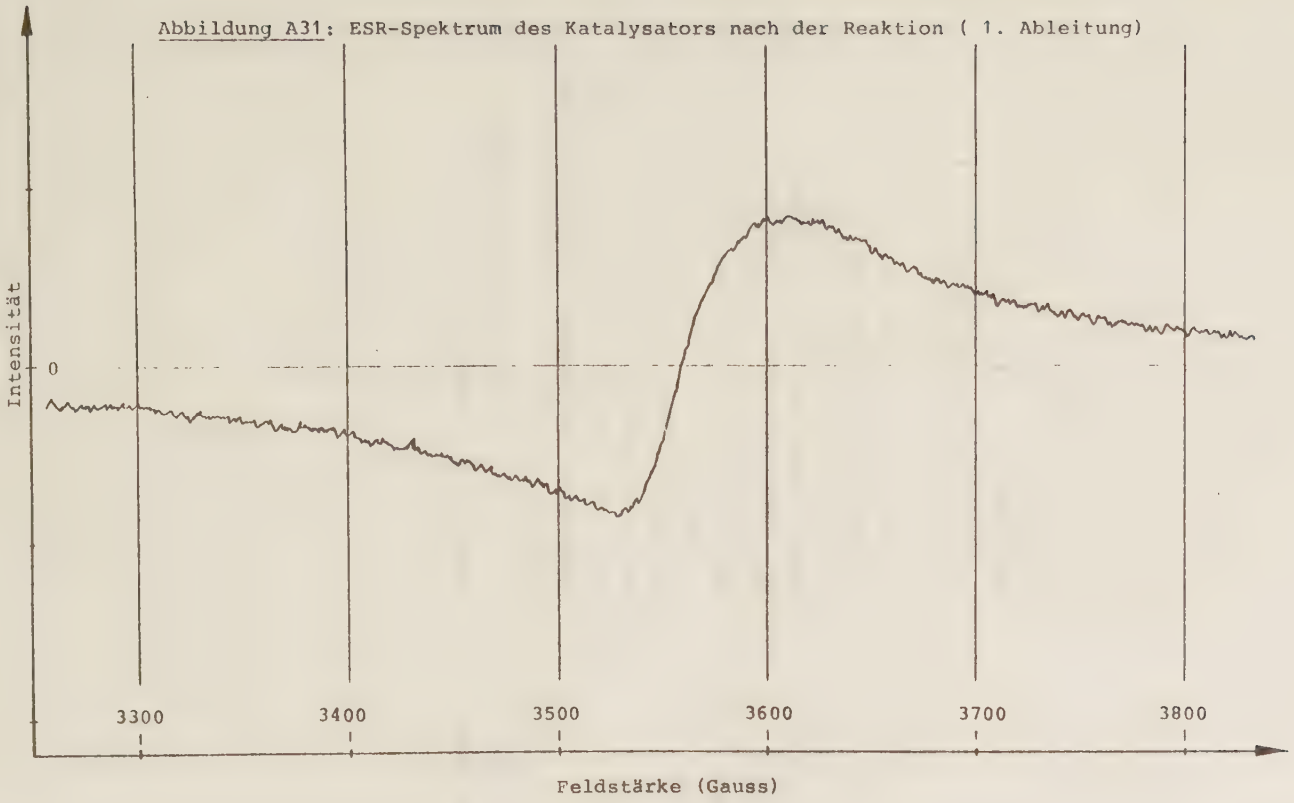


Abbildung A30: ESR-Spektrum des "oxidierten" Katalysators (1. Ableitung)
Intensität
0
3300
3400
3500
3600
3700
3800
Feldstärke (Gauss)

Abbildung A31: ESR-Spektrum des Katalysators nach der Reaktion (1. Ableitung)



Lebenslauf

Norbert Hübert

geboren	26.041951 in Bochum
Eltern	Herwald Hübert und Margot Hübert geb. Küper
Heirat	3.04.1979 mit Kornelia Hübert geb. Schütz
Schulausbildung	1957 bis 1962, Besuch der Evangelischen Volksschule in Bochum-Bergen 1962 bis 1971, Besuch des Heinrich von Kleist-Gymnasiums in Bochum-Gerthe Abitur: 18.05.1971
Chemiestudium	Seit WS 1971/72 an der Ruhr-Universität Bochum Diplom: 2.10.1978/ Diplomarbeit am Lehrstuhl für Technische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. M. Baerns "Charakterisierung Desaktivierter Katalysatoren aus der Fischer-Tropsch-Synthese
Beginn der Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation	März 1979 an der Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Technische Chemie, Prof. Dr. M. Baerns

D. GRÄBNER
DISSERTATIONS U. OFFSETDRUCKEREI

Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon 09545 8791